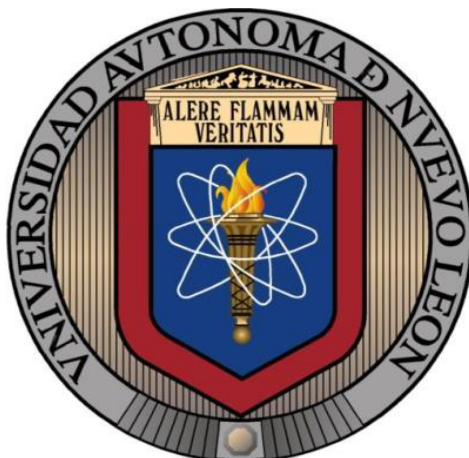


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL DE ELECTROLITO  
 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  ASI COMO CÁTODOS,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  Y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$   
POR VÍA SOL-GEL Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO PARA  
APLICACIÓN EN GENERACION ELÉCTRICA LIMPIA Y SUSTENTABLE  
MEDIANTE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

**POR**

**SINUHE URIEL COSTILLA AGUILAR**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
INGENIERÍA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JULIO 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL DE ELECTROLITO  
 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  ASI COMO CÁTODOS,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  Y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$   
POR VÍA SOL-GEL Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO PARA  
APLICACIÓN EN GENERACION ELÉCTRICA LIMPIA Y SUSTENTABLE  
MEDIANTE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

**POR**

**SINUHE URIEL COSTILLA AGUILAR**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
INGENIERÍA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JULIO 2016**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL DE ELECTROLITO  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  ASI COMO CÁTODOS,  $La_2NiO_{4+\delta}$ ,  $La_4Ni_3O_{10}$  Y  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  POR VÍA SOL-GEL Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO PARA APLICACIÓN EN GENERACION ELECTRICA LIMPIA Y SUSTENTABLE MEDIANTE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**” realizada por el estudiante Sinuhe Uriel Costilla Aguilar con matricula 1500946, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

**COMITÉ DE TESIS**



**Dr. Rene Fabián Cienfuegos Pelaes**  
Asesor



**Dr. Virgilio Ángel González González**  
Revisor



**Dra. Nora Aleyda García Gómez**  
Revisor



**Dr. Simón Martínez Martínez**  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## **Agradecimientos**

No ha sido fácil recorrer este camino solo, es por eso que quiero agradecer enormemente a todas aquellas personas que se han involucrado en lo más mínimo en esta memoria, gracias por su apoyo y amistad que me han brindado.

Quiero acentuar mis más sinceros agradecimientos al Dr. Rene Cienfuegos Pelayo, por haber confiado en mí y darme la oportunidad desde un principio para este proyecto, asimismo por su gran ayuda en la dirección de esta tesis de maestría.

A mis revisores el Dr. Virgilio Ángel González González y a la Dra. Nora Aleyda García Gómez, por haberme brindado de sus valiosos tiempos y sugerencias en la revisión de esta tesis.

Mi gran agradecimiento a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (F.I.M.E.), quien me ha formado y preparado para ser un profesional durante estos años de Licenciatura y Maestría. Asimismo al Dr. Simón Martínez Martínez y al Dr. Cornelio Posadas por su gran apoyo en la gestión del convenio de colaboración entre la UANL-FIME y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT Madrid, España).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado durante este proyecto los recursos económicos.

Sin duda no pude haber realizado la preparación de los materiales sin un espacio, mi agradecimiento al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), por permitirme el uso de sus instalaciones.

Al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT Madrid, España), por su recibimiento durante la estancia, así como sus instalaciones.

Mis palabras de agradecimiento a la Dra. María José Escudero Berzal, por haberme dado la oportunidad de realizar parte de la caracterización de los



materiales de electrolito y cátodo, igualmente los equipos y análisis electroquímicos requeridos de este proyecto y aceptarme, así como sus valiosos e invaluable consejos y asesorías que me ha proporcionado. A su grupo de trabajo, por todo el apoyo que me brindó durante la estancia, por resolver mis dudas, guiarme, por su valioso tiempo que me brindó y enseñanza, las horas de comida y momentos de intercambio científico.

A los doctores del departamento de energías, a la Dra. Antonia, Aracely, Paloma, al Dr. Tomas, y Antonio, agradezco totalmente por ayudarme durante la estancia, estar siempre dispuestos para resolver mis dudas y brindarme su confianza. Al Dr. Antonio, por haberme invitado a ser parte del equipo Fut-bol sala, que me hizo pasar momentos divertidos y tener semanas muy amenas. Y a David por todo su apoyo, sus consejos y tiempo que me brindó en los problemas que surgieron. A mis compañeros del laboratorio Lorena, José Manuel y Daniel.

Al igual agradecerles a mis compañeros; Sandy, Fanie, Fernando y Daniel, que durante la estancia, pasamos momentos muy agradables, e hicieron los días muy amenos. Asimismo a mis compañeros de maestría, Johana, Ana, Isaen, Karen, Wilfrano, José, Luna, Guadalupe, Israel, Daniel, Paco, Luis, Netza, Agustín, Joshua y Pedro, por pasar buenos momentos. Igual para aquellos que fui conociendo durante la maestría.

A mis amigos Rafael, Javier, Julio, Osiel, Bruno, Jaime, Rolando, Damián, Gerardo, Aron, que han estado en los momentos difíciles y por pasar momentos agradables, asimismo para aquellos que conocí durante el camino.

**“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad” Albert Einstein.**

### **Dedicatoria**

**A mi familia que me han apoyado en todo y ser mi motivo para seguir adelante a pesar de lo difícil que se torna el camino.**

**Mis hermanos Isabel, Heli, e Isaac.**

**A mis amigos que Dios ha puesto en mi camino.**

## Resumen

En los recientes años nuestro medio ambiente ha sido afectado por las emisiones de efecto invernadero generado por la actividad humana para su conformidad. Estas emisiones como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), como los principales contaminantes, son derivados de combustibles fósiles, atrayendo daños perjudiciales como el calentamiento global y mala calidad de vida humana y vegetal, asimismo los combustibles fósiles están disminuyendo exponencialmente debido a la demanda energética. Una de las alternativas de energía limpia, es la celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés).

El objetivo principal de este trabajo de investigación se ha establecido, en sintetizar y caracterizar materiales electrolito, en el cual se ha elegido el electrolito de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) dopado al 10 % de Gadolinio (Gd) ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ —GDC—), asimismo estudiar sus propiedades de conductividad iónica. Por otra parte, se han propuesto materiales cátodos de la fase Ruddlesden-Popper ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ), como materiales prometedores por su conductividad iónica y electrónica (conducción mixta) para el estudio de la interface cátodo/electrolito y poder determinar su compatibilidad química para demostrar si presentan reactividad química, asimismo su compatibilidad mecánica para determinar su dilatación térmica.

La síntesis de los materiales electrolitos y cátodos se obtendrá por el método sol-gel y la elaboración de las celdas simétricas (cátodo/electrolito/cátodo) por la técnica de sumergir y retirar (dip-coating). Se estudiaron las propiedades electroquímicas de las celdas simétricas, en el cual por medio de impedancia compleja se determinó su resistencia de área superficial (ASR) en un rango de temperatura de 500 a 700 °C.

En una temperatura de síntesis de 800 °C fue determinada la fase de los materiales electrolitos, en donde por análisis térmicos ATG/TD y espectroscopia IR, se comprobó la eliminación de materiales orgánicos y por difracción de rayos X la fase. Asimismo la temperatura de síntesis de los materiales cátodos fue a 1000 °C, comprobándola por medio de análisis

ATG/TD y difracción de rayos X. Los mejores resultados de conductividad iónica del electrolito fue  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a una temperatura de 600 °C, en el cual se revistió cátodo platino como recolector de electrones. Los valores de ASR de las celdas simétricas fueron 0.23, 0.37 y 0.64  $\Omega \text{ cm}^{-2}$  para La<sub>4</sub>Ni/GDC/La<sub>4</sub>Ni, Nd<sub>2</sub>Ni/GDC/Nd<sub>2</sub>Ni y La<sub>2</sub>Ni/GDC/La<sub>2</sub>Ni, respectivamente. Estos materiales electrolito y cátodo son una posible opción para el funcionamiento de las SOFC. Asimismo acrecentar el estudio para la aplicación de una celda elemental conformada de un ánodo-electrolito-cátodo.

Cabe mencionar, que a partir de este apartado se le mencionara a los materiales electrolito, cátodos y las celdas simétricas de la siguiente manera.



R= relación de agentes complejantes entre la concentración molar de sales metálicas (R=1, R=2 y R=3).



## INDICE

paginas

<b>Agradecimientos</b> .....	I
<b>Dedicatoria</b> .....	III
<b>Resumen</b> .....	IV
<b>INDICE</b> .....	VI
<b>Lista de tablas</b> .....	IX
<b>Lista de figuras</b> .....	XI
<b>Capítulo I</b> .....	1
1 Introducción .....	1
1.1 Celda de combustible .....	5
1.1.1 Antecedentes .....	6
1.1.2 Clasificación .....	7
1.1.3 Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) [15].....	10
1.2 Componentes de una SOFC .....	13
1.2.1 Electrolito.....	13
1.2.2 Cátodo.....	13
1.2.4 Ánodo .....	14
1.3 Método de Síntesis .....	15
1.3.1 Método Sol-Gel .....	16
1.4 Óxidos de estructura cúbica tipo fluorita (electrolito) .....	17
1.5 Serie de Ruddlesden Popper (Cátodo).....	22
1.6 Procedimiento de revestimiento.....	25
1.6.1 Constituyentes de suspensión.....	25
1.6.2 Deposito de suspensión por sumergir y retirar (Dip-Coating) .....	26
1.7 Conductividad eléctrica.....	27
1.8 Impedancia Compleja .....	28
Conclusión.....	33
<b>Capítulo II</b> .....	34
2. Hipótesis.....	34
2.1 Objetivo .....	34

2.2 Objetivos específicos.....	34
2.3 Metodología.....	35
Conclusión.....	47
2.4 Síntesis y caracterización del material electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) y cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ).....	48
2.4.1 Síntesis y caracterización electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) .....	48
Síntesis de material electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) .....	48
Análisis térmico .....	49
Difracción de Rayos X.....	53
Determinación del parámetro de red en función de la temperatura (método por refinamiento Rietveld) .....	56
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	57
Composición química .....	61
Dilatometría .....	62
2.4.2 Síntesis y caracterización de los cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	64
Síntesis del materiales cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	64
Análisis Térmico .....	65
Difracción de rayos X .....	68
Determinación del parámetro de red en función de la temperatura (método por refinamiento Rietveld) .....	69
Determinación de la no-estequiometría “ $\delta$ ” .....	72
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	74
Compatibilidad química .....	78
Composición química .....	82
Densificación .....	83
Dilatometría .....	85
Propiedad eléctrica de cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) por 4 puntas.....	88
Conclusión.....	89
<b>Capítulo III.....</b>	<b>90</b>
3. Propiedad eléctrica del cátodo, elaboración de semi-celdas simétricas y caracterización electroquímica. ....	90
3.1 Elaboración de la semi-celda simétrica electrolito-cátodo platino ...	90
3.1.1 Sistema Electrolito - cátodo platino .....	91
3.2 Revestimiento del cátodo $\text{La}_2\text{Ni}$ , $\text{La}_4\text{Ni}$ y $\text{Nd}_2\text{Ni}$ por pintado .....	97

3.2.1 Elaboración y caracterización de la suspensión .....	98
3.2.2 Optimización microestructural del revestimiento por sumergir-retirar (dip-coating) .....	99
3.2.3 Microestructura del sistema electrolito-cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) .....	103
3.3 Sistema Electrolito - cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) .....	106
<b>Capítulo IV</b> .....	110
Conclusión general .....	110
Anexos .....	113
Anexo A. Análisis Térmico .....	113
Anexo B. Difracción de rayos .....	116
Anexo C. Microscopía electrónica de barrido MEB .....	117
Bibliografía .....	118

## Lista de tablas

## Página

Tabla 1. Diferentes fuentes de energías comparadas con el Hidrogeno.....	5
Tabla 2. Tipos de reacciones de las celdas de combustible y electrolito que emplean.....	9
Tabla 3. Posiciones atómicas fijas del material GDC.....	57
Tabla 4. Tamaño de partícula y superficie específica de los polvos GDC R1, R2 y R3. ....	59
Tabla 5. Análisis de la composición química EDX de los polvos electrolitos de R1 a R3. ....	62
Tabla 6. Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica (CET) para electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) y de acuerdo a su R.....	62
Tabla 7. Posiciones atómicas de La, Ni y O en el cátodo $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$ (grupo espacial <i>Fmmm</i> ).....	69
Tabla 8. Posiciones atómicas de La, Ni y O en el cátodo $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (grupo espacial <i>Fmmm</i> ).....	70
Tabla 9. Posiciones atómicas de Nd, Ni y O en el cátodo $\text{La}_2\text{NdO}_{4.23}$ (grupo espacial <i>Fmmm</i> ).....	71
Tabla 10. Tamaño de partícula y superficie específica de los polvos cátodos $\text{La}_2\text{Ni}$ , $\text{La}_4\text{Ni}$ y $\text{Nd}_2\text{Ni}$ .....	76
Tabla 11. Análisis de la composición química EDX de los polvos cátodos de acuerdo a su relación R.....	83
Tabla 12. Resultados obtenidos de densidad aparente y teórica de los materiales cátodos y electrolitos.....	85
Tabla 13. Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica (CET) para los diferentes cátodos y electrolitos.....	87
Tabla 14 Resumen de los valores de impedancia del ajuste de los electrolitos GDC-R1, GDC-R2 y GDCR3 a una temperatura de 350 °C.....	93
Tabla 15. Resumen de las mediciones de conductividad iónica y energía de activación de los diferentes muestras GDC (R1, R2 y R3) en el rango de 600 a 800 °C.....	94
Tabla 16. Tinta catódica para revestimiento de sustrato GDC-R2 (% en masa).....	98



Tabla 17. Condiciones experimentales de las diferentes tintas para el revestimiento optimo por dip-coating.....	100
Tabla 18. Espesores de revestimiento de cátodo y platino para las diferentes celdas simétricas.....	105
Tabla 19. Resultados de resistencia de área superficial para las tres celdas simétricas en temperaturas de 600, 700 y 800 °C.....	108

## Lista de figuras

### Página

Figura 1.1. Principales productores de petróleo en 2011 con su producción de barriles de petróleo por día.....	2
Figura 1.2. Emisiones de CO <sub>2</sub> por los principales país consumidores del petróleo.....	3
Figura 1.3. Esquematización de la celda de Grove.....	6
Figura 1.4. Diferentes celdas de acuerdo a su temperatura de funcionamiento.....	9
Figura 1.5. Representación esquemática elemental una celda de combustible SOFC.....	12
Figura 1.6. Diagrama del proceso sol-gel.....	18
Figura 1.7. Estructura cristalina cúbica tipo fluorita en materiales.....	19
Figura 1.8. Estructura cristalina tipo perovskita (ABO <sub>3</sub> ).....	22
Figura 1.9. Estructuras cristalinas de las fases Ruddlesden-Popper (La <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> ) n=1, n=2 y n=3 haciendo referencia a los círculos verdes “A” azules “B” y rojos a átomos de oxígeno.....	23
Figura 1.10. Técnica dip-coating.....	27
Figura 1.11. Conexión eléctrica utilizada para cada muestra por el método de cuatro puntas.....	28
Figura 1.12. Representación del diagrama Nyquist de los diferentes procesos de material electrolito a 350 °C.....	31
Figura 1.13. Diagrama del modelo ALS de material cátodo poroso de conducción mixta .....	32
Figura 2.14. Distribución de los polvos para análisis de compatibilidad.....	41
Figura 2.15. Procedimiento para la preparación de las pastillas.....	43

Figura 2.16. Tratamiento térmico para las pastillas para su densificación....	44
Figura 2.17. Equipo dilatómetro LINSEIS L75HS1550.....	45
Figura 2.18 Pastilla catódica con configuración de 4 puntas para la conductividad eléctrica.....	46
Figura 2.19. Equipo de horno tubular para medición de espectroscopia de impedancia compleja.....	47
Figura 2.20. Diagrama de flujo de la preparación de los polvos electrolitos en rango de 400 a 900 °C durante 1 hora en atmosfera de aire.....	49
Figura 2.21 Análisis térmico TG-TD de la resina electrolito GDC-R3.....	51
Figura 2.22. Espectro IR de los polvos GDC-R3 en diferentes temperaturas.....	52
Figura 2.23 Patrones de difracción del material GDC-R1, de estructura cubica del grupo espacial F m-3 m en diferentes temperaturas de síntesis a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C d) 700 °C, e) 800 °C y f) 900 °C.....	53
Figura 2.24 Difractogramas de los polvos a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 a 800 °C y tamaños de cristal de acuerdo a la relación de agentes complejantes (R).....	55
Figura 2.25 Refinamiento de la muestra GDC-R1 a temperatura 800 °C.....	56
Figura 2.26 Micrografías del material GDC-R3 sinterizado a 400 °C y 900 °C, comparando su progreso de eliminación de material orgánico.....	57
Figura 2.27 Micrografías SEM correspondientes de los polvos a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 calcinados a 800 °C.....	58
Figura 2.28 Distribución de tamaño de partícula de los polvos calcinados a 800 °C, a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3.....	60
Figura 2.29 Composición química teórica y experimental de los polvos electrolitos.....	61
Figura 2.30 CET de las muestras GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3 en un rango de 150 a 1000 °C en atmosfera de aire.....	63
Figura 2.31 Diagrama de fases La-Ni-O reportado por M. Zinkevich.....	65
Figura 2.32 Análisis térmico TG-TD de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .....	66

Figura 2.33. Espectroscopia de masas para el material $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en aire estanco.....	67
Figura 2.34 Difractogramas de rayos x de los polvos de cátodo a) $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ b) $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ c) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .....	68
Figura 2.35 Refinamientos de los difractogramas a) $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$ , b) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y c) $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.23}$ .....	71
Figura 2.36 Análisis TG curvas de pérdida de peso de los polvos $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en atmosfera reductora (formingas 5% $\text{H}_2$ , 95% $\text{N}_2$ ).....	73
Figura 2.37 Micrografías de los polvos catódicos de a) $\text{La}_2\text{Ni}$ , b) $\text{La}_4\text{Ni}$ y c) $\text{Nd}_2\text{Ni}$ a 1000 °C durante 2 horas.....	75
Figura 2.38 Granulometría de los materiales a) $\text{La}_2\text{Ni}$ , b) $\text{La}_4\text{Ni}$ y c) $\text{Nd}_2\text{Ni}$ ...	77
Figura 2.39 Compatibilidad química de los difractogramas de las mezclas a) $\text{La}_2\text{Ni}+\text{GDCR}_2$ , b) $\text{La}_4\text{Ni}+\text{GDCR}_2$ y c) $\text{Nd}_2\text{Ni}+\text{GDCR}_2$ después de un tratamiento térmico de 1000 °C por 50 h; reacciones, a) $\diamond \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , $\circ \text{LaNiO}_3$ , b) $\diamond \text{NiO}$ , $\circ \text{La}_2\text{O}_3$ c) $\diamond \text{Nd}_{0.5} \text{Ce}_{0.5} \text{O}_{1.75}$ , $\circ \text{NiO}$ .....	79
Figura 2.40 Difractogramas de las mezclas a) $\text{La}_2+\text{GDC-R}_2$ b) $\text{La}_4+\text{GDC-R}_2$ y c) $\text{Nd}_2+\text{GDC-R}_2$ ; con su reacción $\diamond \text{Nd}_{0.5} \text{Ce}_{0.5} \text{O}_{1.75}$ a 800 °C durante 50 h en atmosfera de aire.....	81
Figura 2.41 Composición química de los materiales cátodos a) $\text{La}_2\text{Ni}$ , b) $\text{La}_4\text{Ni}$ y c) $\text{Nd}_2\text{Ni}$ .....	82
Figura 2.42 Proceso para la densificación y elaboración de las pastillas de electrolito y cátodos.....	84
Figura 2.43. Coeficientes de expansión térmica para los materiales cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{La}_2\text{Ni}$ ), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ( $\text{La}_4\text{Ni}$ ), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{Nd}_2\text{Ni}$ ), y electrolitos GDC R1, R2 y R3 de 150 a 1000 °C en atmosfera de aire.....	86
Figura 2.44. Conductividad electrónica de los cátodos $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ( $\text{La}_4\text{Ni}$ ), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{Nd}_2\text{Ni}$ ) y $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $\text{La}_2\text{Ni}$ ), en un rango de 200 a 900 °C en atmosfera de aire.....	88
Figura 3.45 Configuración de las pastillas de electrolito con revestimiento de platino, antes del análisis de impedancia.....	90

Figura 3.46 Micrografías SEM de la configuración de celda simétrica Pt/GDC-R2/Pt a) corte transversal b) interface electrolito-platino c) densificación de electrolito (sinterizados a 1400 °C durante 2 horas en atmosfera de aire)....	91
Figura 3.47 Diagrama de impedancia tipo Nyquist para los materiales GDC-R1, R2 y R3 a 350 °C en atmosfera de aire.....	92
Fig.3.48 Energía de activación para R = 1, 2, y 3 en rango de temperatura de 500 a 800 °C.....	95
Figura 3.49 Diagrama de Nyquist para el material GDC-R2 para la contribución de cátodo platino con su respectivo circuito equivalente a 900 °C.....	96
Figura 3.50 Configuración de las celdas simétricas por medio de revestimiento de tinta por la técnica de dip-coating.....	97
Figura 3.51. Pérdida de masa de la tinta catódica del cátodo Nd <sub>2</sub> Ni en atmosfera aire.....	99
Figura 3.52 Equipo de Dip-coater (Nadetech Innovations S.L.).....	100
Figura 3.53 Revestimiento de pastilla densificada de electrolito GDC de las tintas catódicas.....	101
Figura 3.54 Tratamiento térmico para la consolidación de las tintas catódicas sobre el sustrato GDC-R2.....	101
Figura 3.55. Celdas simétricas revestidas de las tintas catódicas después del tratamiento térmico.....	102
Figura 3.56. Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a) La <sub>2</sub> NiO <sub>4-δ</sub> y b) la vista de la sección transversal La <sub>2</sub> /GDC/Pt...	103
Figura 3.57. Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a) La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> y b) la vista de la sección transversal La <sub>4</sub> /GDC/Pt...	104
Figura 3.58. Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a) Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4-δ</sub> y b) la vista de la sección transversal Nd <sub>2</sub> /GDC/Pt..	104
Figura 3.59 Valores de energía de activación de las tres celdas simétricas (Pt/GDC-La <sub>2</sub> -La <sub>4</sub> -Nd <sub>2</sub> ).....	106

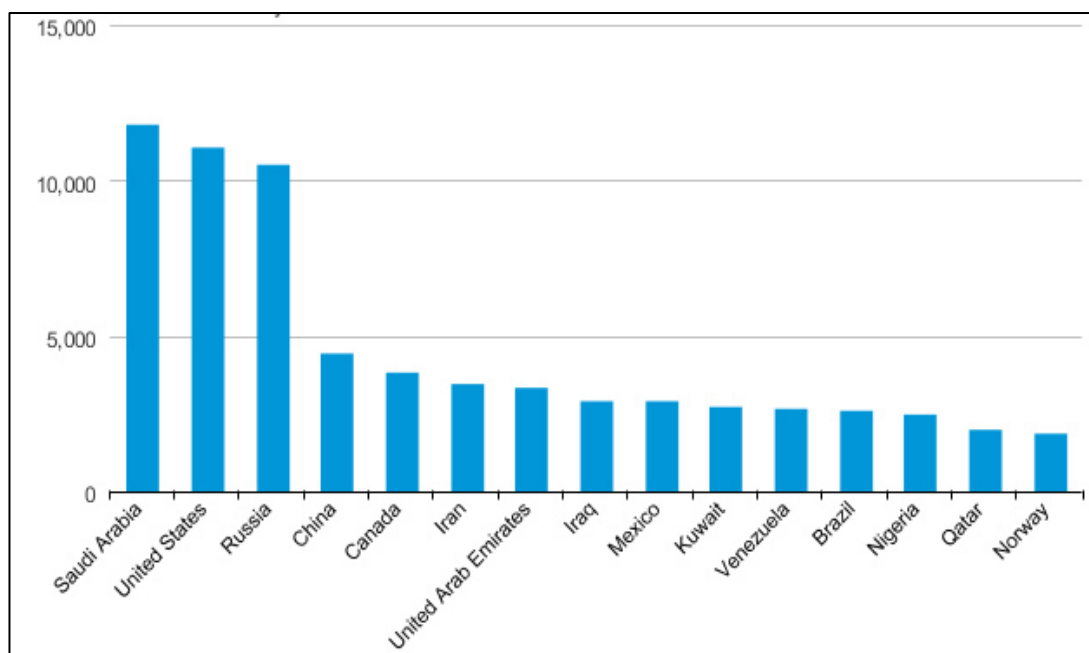
Figura 3.60. Diagramas Nyquist para las diferentes celdas simétricas a) Pt/La <sub>2</sub> /GDC/La <sub>2</sub> /Pt, b) Pt/La <sub>4</sub> /GDC/La <sub>4</sub> /Pt y c) Pt/Nd <sub>2</sub> /GDC/Nd <sub>2</sub> /Pt a 600 °C en atmosfera de aire.....	107
Figura 5.61 Análisis térmico TG/TD de los electrolitos GDC-R1 y GDC-R2.....	113
Figura 5.62 Análisis térmico TG/TD de los cátodos a) La <sub>4</sub> Ni y b) Nd <sub>2</sub> Ni.....	114
Figura 5.63 Análisis térmico TG/TD de las tintas de cátodos a) La <sub>2</sub> Ni y b) La <sub>4</sub> Ni.....	115
Figura 5.64 Difractograma de las pastillas de electrolito, a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 densificadas a 1400 °C.....	116
Figura 5.65 Micrografías MEB de electrolito a) GDC-R1 y b) GDC-R2 con revestimiento cátodo platino.....	117

## Capítulo I

### 1 Introducción

El planeta tierra está siendo considerablemente contaminado, debido a la actividad humana, donde esto se ha empleado principalmente en el 2011 consumo del petróleo con un poco más del 40%; gas natural, cerca de 15% y carbón alrededor del 10%. Estas fuentes no renovables de energía como las más importantes. El consumo energético mundial del 2011, se ha distribuido en porcentaje por sector; industrial, próximo del 28%; transporte, con 27% y residencial, cerca del 23% entre los más importantes [1]. Sin embargo, el consumo de las anteriores fuentes naturales no renovables de energía, trae como consecuencia la producción de gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), entre los más importantes, producto de la combustión de las fuentes no renovables de energía. Los gases anteriores son considerados responsables del invernadero la principal causa del calentamiento del planeta tierra. Así mismo estos gases contaminantes se encuentran en el aire que respiramos trayendo consecuencias, en la salud de los seres vivos, como problemas respiratorios, cardiovasculares, entre otros que afectan la calidad de vida. Asimismo, el aire contaminante produce daños en materiales de construcciones, sin mencionar el daño por la acidificación, de origen en la lluvia acida, a ríos, lagos y suelos causando daños del entorno en la vida animal y vegetal [2, 3].

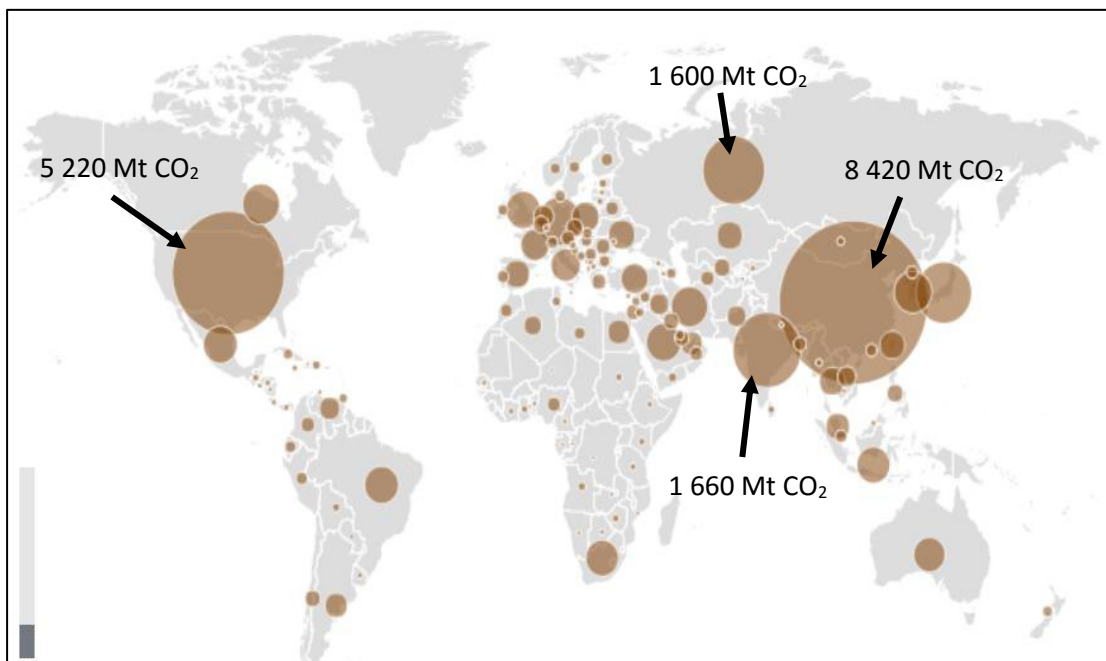
Anteriormente, hemos puesto en evidencia que el petróleo es el principal energético que se consume mundialmente. En la figura 1.1, se presenta la producción de petróleo diaria por país en miles de barriles de petróleo. Entre los países con mayor consumo, encontramos en primer lugar Arabia Saudita, segundo; Estados Unidos, en tercero; Rusia, y cuarto; China, además México se encuentra en el noveno lugar en 2011.



**Figura 1.1.** Principales productores de petróleo en 2011 con su producción de barriles de petróleo por día [4].

Además en la figura 1.1, se presenta la producción de petróleo diaria por país, en la cual esta producción de petróleo nos hace pensar la gran cantidad de energético que se ha consumido en 2011 para satisfacer la demanda en energía interna o externa para cada país. A consecuencia de este consumo, se derivan las emisiones de gas a efecto invernadero. Tomando como muestra el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), se puede apreciar en la Figura 1.2, los países que presentan las altas emisiones de  $\text{CO}_2$  provenientes de la combustión de los derivados del petróleo viéndolo de manera global. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  se han incrementado desde 1990 hasta 2011 con un 51.3 %, alcanzando 31,700 Mt $\text{CO}_2$  (toneladas métricas de dióxido de carbono per capita) en el 2011.





**Figura 1.2.** Emisiones de CO<sub>2</sub> por los principales países consumidores del petróleo [5].

De la figura 1.2, se observa que dos tercios de emisiones globales en el 2011 fueron originados principalmente por la República Popular de China (26%), Estados Unidos (16%), India (6%), la Federación de Rusia (5%), entre los principales y el resto del planeta 47%. Siendo los óxidos de carbono los que presentan el porcentaje mayor en la emisión de gases originados de la combustión proveniente del petróleo, esto debido al carbono como constituyente del petróleo.

Estas altas emisiones de óxidos de carbono quienes son parte de los gases de efecto invernadero están en función de cada país debido al tamaño del nivel de desarrollo, como del consumo energético de empresas, transportes y la sociedad en lo general [4, 5].

De lo anterior, este consumo de petróleo como la emisión de gases a efecto invernadero puede ser atenuado si comenzamos a investigar nuevas alternativas para la generación de energía sin emplear fuentes naturales no renovables. Esta es la prioridad para satisfacer de energía con menores

emisiones de gases efecto a invernadero para reducir los daños del entorno de los seres vivos y vegetales. Cabe mencionar que existen diversos sistemas de producción de energía utilizados alrededor del mundo, como los: combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables. Se ha mencionado que los combustibles fósiles tradicionalmente han sido los generadores de energías, pero sus efectos al cambio climático se aprecian en la actualidad. Entre las energías alternativas se encuentran: la energía nuclear en la cual no es accesibles a varios países por sus altos costos. Ahora en los países que han desarrollado este tipo de energía se enfrentan a problemas de confinar los desechos radiactivos. Igualmente las otras alternativas para generar energía, tales como; energía eólica, energía solar, energía geotérmica y pequeñas hidroeléctricas, mismas que son accesibles en la mayoría de los países del mundo, en el cual el sector de energía alternativa está presente en un 13.5 % de la demanda energética mundial. Actualmente se estima que las energías renovables alcanzarán un 50% de la energía mundial demandada en la segunda mitad del siglo 21 [6, 7].

Otra fuente alternativa de combustible puede ser mediante el hidrógeno la cual puede cubrir la necesidad del consumo del carbón o petróleo. El hidrógeno lo encontramos en compuestos orgánicos, en hidrocarburos tales como combustibles fósiles, gas natural, metanol, propanol y principalmente en agua. En el cual no lo podemos encontrar en estado natural es por eso que se necesita disociar de moléculas como el agua ( $H_2O$ ), biomasa ( $C_xH_yO_z$ ), ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), hidrocarburos ( $C_xH_y$ ), entre otros. Entonces para esto, existen métodos para la separación del hidrógeno tales como gasificación, pirolisis, electrólisis (ionización) y métodos de oxidación en metales. La energía que genera el hidrógeno en un kilogramo contienen aproximadamente 33 kWh de energía por otro lado 1 kg de agua puede producir 0.1120 kg de hidrógeno siendo así 13.42 MJ de energía que es muy buen suministro a comparación de otras fuentes como las que se observan en la tabla 1. Esta comparativa hace al hidrógeno como una generación de energía limpia y de mayor energía por kilogramo, siendo atractivo como suministro en áreas rurales, hoteles, industrias, vehículos, dispositivos portátiles [8-10].

**Tabla 1.** Diferentes fuentes de energías comparadas con el hidrógeno [8].

Combustible	Contenido de energía (MJ/kg)
Hidrogeno	120
Gas natural licuado	54.4
Propanol	49.6
Gasolina Automóvil	46.4
Diésel Automóvil	45.6
Etanol	29.6
Metanol	19.7

El uso del hidrógeno como fuente de energía tendrá mucha relevancia en el futuro como se ha mencionado anteriormente, pero un tema importante sobre uso del hidrógeno es su almacenamiento. Se encuentran diferentes maneras de almacenamiento que se puedan abordar en vehículos, así como generadores de energía estacionario y en aplicaciones móviles. Los almacenamientos pueden estar almacenadas por medio de compresión o licuefacción y almacenamiento químico.

Asimismo el hidrógeno se puede encontrar en almacenamientos móviles y estacionarios, de manera que de forma estacionaria es más segura cuando se encuentran de manera sumergidas, aprovechando mayor cantidad de energía almacenada, altos volúmenes y presiones, está de acuerdo a su demanda y claro evitando posibles daños por influencias externas. Si se emplearan almacenamientos sumergidos o móviles, estos dependerían de las condiciones geológicas que se instalen [11]. Asimismo el hidrogeno se puede aprovechar como fuente de energía alternativa en las celda de combustible.

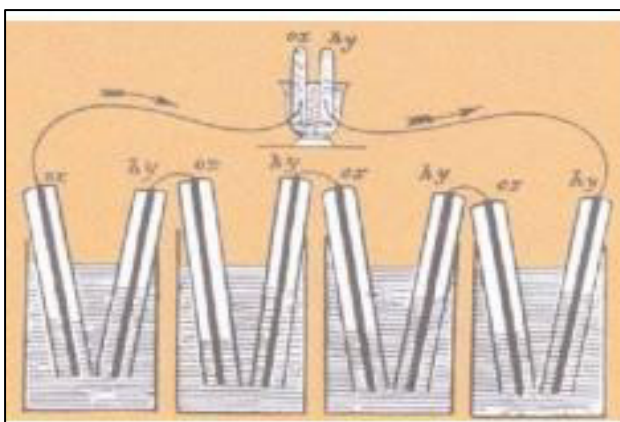
### 1.1 Celda de combustible

La celda de combustible es un dispositivo de conversión electroquímica que transforma directamente la energía química del combustible a energía eléctrica sin ningún proceso intermedio, como es la combustión. Además la

celda no produce ruidos, no necesitan mantenimientos ya que no cuentan con partes móviles y puede operar por largo tiempo. Aparte del uso del combustible como el hidrógeno, también se pueden emplear en caso de escasez de hidrógeno los hidrocarburos tales como gas natural, metanol o biogases. Por otra parte, el producto final del proceso de generación es electricidad, vapor de agua y por el calor óxidos de nitrógeno. Asimismo es completamente modular, esto es que, se pueden aceldar, la celda de combustible elemental, la cual se compone de electrodos y un electrolito para suministrar la energía requerida.

### 1.1.1 Antecedentes

Hay antecedentes sobre la creación de las celdas de combustible por el científico sueco Christian Schönbein en 1838 [12]. Pero no fue hasta el año 1839 [13, 14], en donde el abogado Sir Williams R. Grove, quien fue el descubridor de la primera celda de combustible, en la cual usaba ácido sulfúrico como electrolito y funcionaba a temperatura ambiente, figura 1.3.



**Figura 1.3.** Esquematización de la celda de Grove [15].

Los desarrollos no se hicieron esperar, pues para el año 1899: Nernst (científico alemán), descubre los electrolitos de óxido sólido, por el cual se da cuenta que el circonio es aislante eléctrico a temperatura ambiente, y además, en el rango de 600 a 1000 °C conduce iones, para lo cual trabajó con el óxido sólido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) dopándolos con un 15 % de óxido de ytrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ),

La primera celda de combustible de óxido sólido de cerámica fue desarrollada por Baur y Preis en 1937, pues en ese año operaron una celda de combustible a 1000 °C, en la cual, utilizaron un electrolito de óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) dopado con magnesio (Mg) e ytrio (Y): Como ánodo, hierro (Fe) o carbono (C): El cátodo, con óxido ferroso-diférico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ellos utilizaron como combustible hidrógeno y oxígeno del aire como oxidante. Estos investigadores consiguieron, con sus configuraciones, potenciales en circuito abierto (OCV) alrededor a 1.1 V a  $\cong 1000$  °C, así como densidades de corriente bajas debido a la resistencia interna de los electrodos y electrolito.

Para 1950, la Universidad de Cambridge desarrolló la primera celda alcalina de 5 kW, apoyándose en las investigaciones del francés Francis Bacon (1904-1992), la cual, conformaba dos electrodos de níquel como un electrolito alcalino, asimismo se suministraba hidrógeno y oxígeno.

Pronto se generó un gran interés por las celdas de combustible en el ámbito industrial, cuando estas se emplearon en la operación de misiones espaciales de la NASA (Apolo, en 1968 entre otras), mismas que se adaptaron a las necesidades de generar electricidad. A partir de estas misiones espaciales empresas como British Petroleum (BP), General Electric (GE) entre otras las empezaron a fabricar.

Como el apilamiento en serie de celdas llamadas “Stacks” para generar mayor voltaje, sin embargo para llevarlo a cabo se necesitan otros componentes para facilitar las conexiones entre cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente, como placas bipolares o interconectores. Ya que una celda que opere a 900 °C con hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, generará alrededor de 1 V.

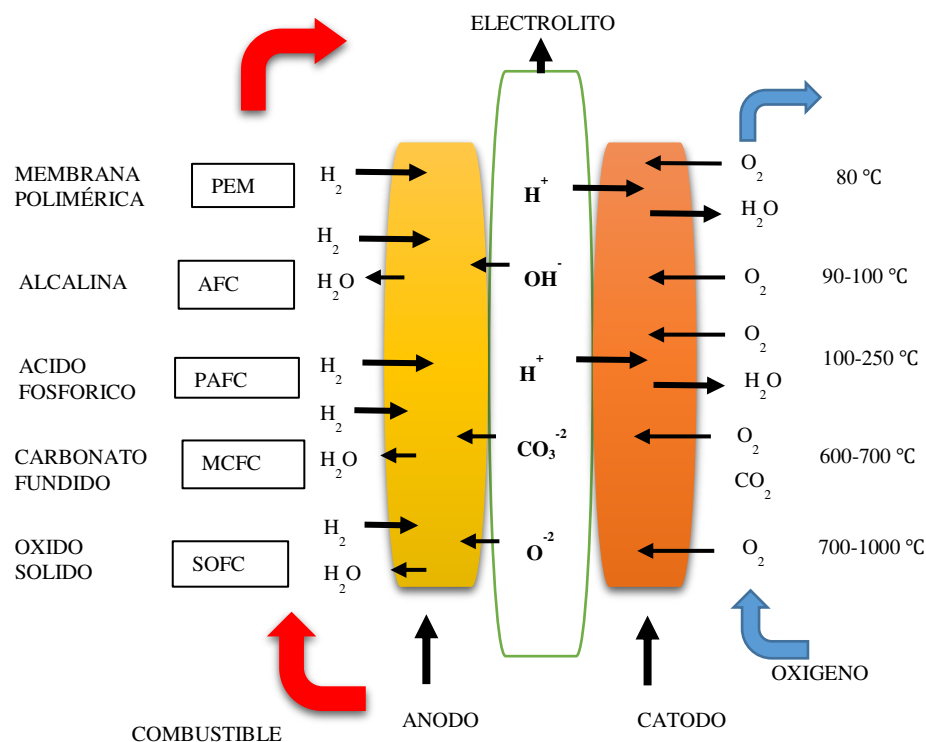
### 1.1.2 Clasificación

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito que emplean, así como la temperatura de trabajo y el tipo de combustible que se suministre.

Los principales tipos de celda de combustible son los siguientes:

- Membrana Poliméricas (Proton Exchange Membrane Cell-PEMFC-)
- Alcalinas (Alkaline Fuel Cell-AFC-)
- Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC-)
- Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC-)
- Oxido Solido (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC-)

Las celdas de combustible PEMFC tienden a ser flexibles, utilizan un electrolito de membrana polimérica, son candidatos prometedores para aplicaciones de transporte debido a su operación a temperaturas un poco más altas al ambiente, tiempo de respuesta en marcha, buena eficiencia, temperaturas bajas de funcionamiento y fáciles de manejar. Las celdas de combustible AFC, emplean un electrolito alcalino, funcionan con hidrogeno y oxígeno, esto se debe cumplir ya que las impurezas pueden disminuir el tiempo de vida útil lo cual complican su aplicación terrestre. Las celdas de combustible PAFC, están siendo reportadas como las celdas más desarrolladas comercialmente, estas celdas se utilizan en aplicaciones que requieren calor y potencia presentando así, altas eficiencias de energía, estas celdas utilizan ácido fosfórico como electrolito. Sin embargo, el contenido de sustancias liquidas corrosivas, requieren de un tratamiento especializado en líquidos residuales. En la figura 1.6, presenta la clasificación de la celda de combustible de acuerdo al rango de temperatura de funcionamiento.



**Figura 1.4.** Diferentes celdas de acuerdo al tipo de electrolito y temperatura de funcionamiento [16].

Cada celda de combustible tiene su tipo de reacción química de acuerdo al combustible a suministrar. En la tabla 2, presenta la clasificación de las diferentes reacciones que se producen en cada celda, así como el material de electrolito de mayor uso.

**Tabla 2.** [17] Tipos de reacciones de las celdas de combustibles y electrolito que emplean.

Tipo de celda	Reacción en el ánodo	Reacción en el cátodo	Electrolito
PEM	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Membrana polimérica
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	Alcalino
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Ácido fosfórico
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$O_2 + CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	Carbonato fundido
SOFC	$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$		Cerámico denso
	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	
	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + 2e^-$		
	$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$		

En cuanto a la MCFC, esta celda opera en temperaturas superiores a 500 °C (Figura 1.6) y pueden utilizar como combustible, en caso de encarecimiento de hidrógeno, gas natural o metano y su funcionamiento está cercano a los 700 °C. El electrolito consta de una suspensión de sales de carbonato fundido en la formulación citada en la tabla 2. La MCFC se puede combinar para fines de cogeneración con otros equipos que transforman energía para alcanzar mayores potencias. Las celdas SOFCs, al igual que las MCFC, adapta equipos para poder conseguir mayores potencias, las SOFCs operan alrededor de 1000 °C de manera comercial e igualmente son aprovechadas para aplicaciones estacionarias, como por ejemplo zonas industriales, residenciales y otras.

Recientemente las investigaciones se enfocan en reducir la temperatura de funcionamiento de las SOFCs, a una temperatura intermedia (IT-SOFC) entre 500 a 700 °C, debido que a 1000 °C, los contenedores deben ser resistentes a dichas temperaturas y por tanto se degradan rápidamente en su durabilidad y compatibilidad [17].

Esta investigación se centrará en la celda de combustible de óxido sólido, sintetizando y caracterizando el material como electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) y los cátodos ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) desde la perspectiva del ensamble y caracterización electroquímica de la configuración de semi-celda con posible aplicación en SOFC.

### 1.1.3 Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) [15]

Las SOFC, juegan un rol importante para las aplicaciones de manera estacionaria, comercial y en sectores industriales de generación de energía, teniendo como eficiencias energética un poco más de 60% en cogeneración. En el sector industrial, las SOFCs operan con una alta temperatura con una producción de electricidad entre 3 a 60 MW, lo cual esto lo hace más atractivo para aplicaciones productivas y particulares debido a su modularidad. Sin embargo, su alta temperatura de funcionamiento atrae inconvenientes, por



ejemplo, el tiempo en marcha de la celda (tomándose 12 h o más). Las investigaciones para disminuir la temperatura cerca de 500 a 700 °C denominadas temperatura intermedia (IT-SOFC). Para materiales que trabajen a temperaturas intermedias, como electrolitos y electrodos, estos materiales de acuerdo al propósito de la investigación, se han estudiado. El material cerámico tradicional para electrolito, es el circonio dopado al 8% de Itrio (YSZ) estándar que ampliamente se ha estudiado para aplicaciones de SOFCs de alta temperatura, el uso de este electrolito conlleva electrodos muy costosos como el platino.

En la operación de la celda de combustible, en la interfaz electrolito-electrodo y electrodo-interconector, debe presentar compatibilidad química como mecánica a altas temperaturas lo que requiere contenedores que soporten las altas temperaturas los cuales pueden ser costosos. A consecuencia de esto, es necesario proponer materiales electrolitos, electrodos e interconectores que operen en temperaturas intermedias.

La SOFC se constituye, como lo hemos leído en el apartado anterior, de los electrodos como: ánodo, cátodo los cuales son porosos y conductores mixtos, esto es conducción iónica y electrónica. El electrolito es denso y un conductor especialmente iónico. El funcionamiento de una celda de combustible es debido a las reacciones que se generan en el cátodo la cual es un proceso de reducción:



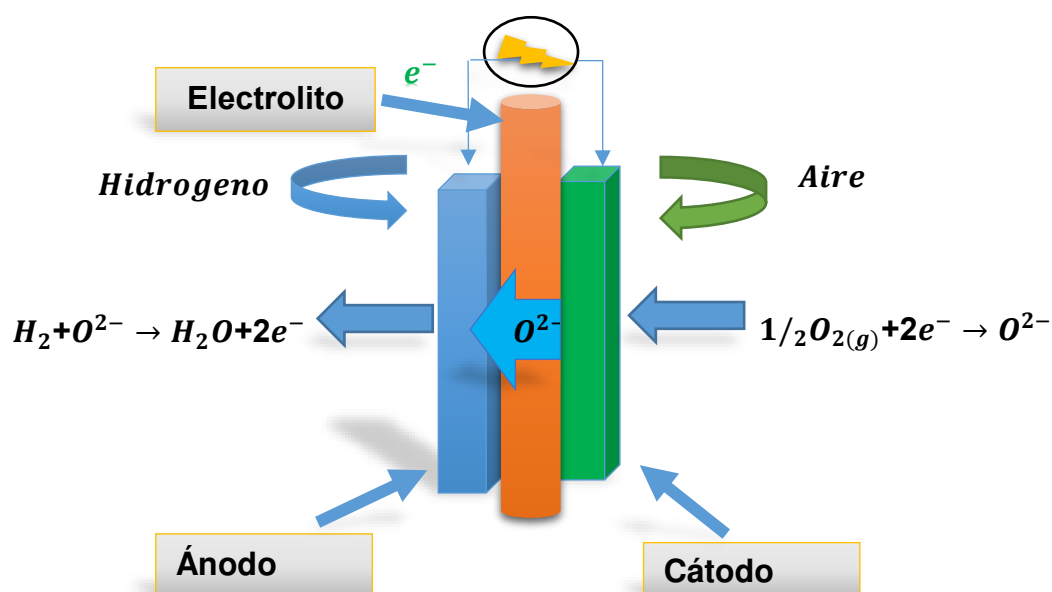
En el cual se suministra oxígeno contenido en el aire, donde en contacto con los electrones suministrados, el oxígeno del aire gana electrones de acuerdo a la ecuación 1.1 y se transforma en iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) estos electrones provenientes del ánodo, de acuerdo a la semi-reacción:



De acuerdo a la ecuación 1.2, en el ánodo se presenta la reacción de oxidación, en donde los iones  $O^{2-}$  atraviesan el electrolito hasta llegar al ánodo, donde reaccionan con el hidrogeno que se suministra, como lo

presenta la semi-reacción de la ecuación 1.2. Los productos que se presentan del lado del ánodo por la oxidación del hidrógeno es el vapor de agua, así como los electrones que se han generado por dicha reacción y son suministrados al circuito exterior para generar corriente eléctrica [11, 18].

El electrolito funciona como conductor iónico que permite la conducción de iones de oxígeno, desde el cátodo hasta el ánodo como se muestra en la figura 1.5. Para la interfaz ánodo-electrolito el subproducto generado es vapor de agua, siempre y cuando se suministre hidrogeno como combustible, sin interrupción.



**Figura 1.5.** Representación esquemática elemental una celda de combustible SOFC [15].

Asimismo se aclara que la SOFC a diferencia de la batería suministra energía eléctrica, mientras se alimenta combustible. Donde las baterías requieren volver a cargar las especies involucradas para suministrar energía hasta su descarga [19].

Como anteriormente se mencionó, la modularibilidad de varias celdas elementales conectadas entre sí por medio de interconectores, permiten suministrar la electricidad deseada. Conociendo acerca de su flexibilidad y

facilidad de operación. A continuación se mencionarán las características de los componentes de una SOFC.

## 1.2 Componentes de una SOFC

### 1.2.1 Electrolito

Los materiales electrolitos tienen la característica de tener densificaciones superiores al 90 % ya así impiden la mezcla de los gases entre el cátodo y ánodo, otras características principales del material es ser un conductor iónico y un aislante electrónico para impedir corto circuito. El electrolito debe cumplir con requerimientos de operación en una celda de combustible [20], de los cuales en general se mencionan a continuación:

- ❖ Conductividad pura iónica ( $O^{2-}$ ) alrededor  $0.01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en el funcionamiento de la celda
- ❖ Estabilidad química con el resto de los materiales en atmósferas reductoras y oxidantes
- ❖ Óptimas propiedades químicas y mecánicas
- ❖ Alta densificación
- ❖ Coeficiente de expansión térmica similar o cercana con los electrodos

### 1.2.2 Cátodo

El cátodo, es un material de electrodo que debe presentar características de conducción iónica, como electrónica denominada conducción mixta (mixed ionic electronic conduction –MIEC-), es este sitio donde se realiza la operación de adsorción del oxígeno, la reacción de reducción del oxígeno vía electrones provenientes del interconector, los cuales transforman el oxígeno adsorbido en iones  $O^{2-}$  los cuales se transportan ya sea por el límite de grano o al interior del grano hacia el electrolito. El sitio donde coexiste el electrón, oxígeno y cátodo se le denomina punto de triple contacto (triple-phase boundaries –TPB) [21, 22]. El cual debe de presentar, en lo general, las siguientes características:

- ❖ Conductividad electrónica alrededor de  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

- ❖ Conductividad iónica
- ❖ Estabilidad química en la interface y en ambientes oxidantes
- ❖ Coeficiente de dilatación térmica similar o cercana con el electrolito
- ❖ Buena actividad electrocatalítica en la reducción del oxígeno
- ❖ Tolerancias de trabajo en aire o presiones parciales de oxígeno a la temperatura de funcionamiento
- ❖ Material con porosidad interconectada para permitir mayor actividad electrocatalítica del oxígeno

En este trabajo se estudiarán los materiales de cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10}$ , y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ) y electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ), los cuales presentarán el apartado 1.3.3.

#### 1.2.4 Ánodo

El ánodo es el electrodo el cual también conoce como el electrodo negativo, donde se realiza la oxidación del hidrógeno o en caso de ser necesario hidrocarburos. Este electrodo es un compuesto cerámico metálico (cermet), compuesto de material electrolito en combinación con óxido de níquel en una proporción que permita la conducción de los electrones generados por la oxidación del hidrógeno, así como una porosidad interconectada que permita el transporte de hidrógeno al compuesto y la remoción del vapor de agua hacia los drenes de la celda [23]. De igual manera se deben cumplir los siguientes requisitos en lo general:

- ❖ Presentar excelente actividad electrocatalítica
- ❖ Permitir salida de electrones al circuito exterior
- ❖ Elevada conductividad electrónica  $\sim 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- ❖ Compatibilidad en sus coeficientes de expansión térmica con el electrolito
- ❖ Estabilidad química en las interfaces ánodo-electrolito, así como en ambiente reductor

El material ánodo más ampliamente utilizado, es normalmente de óxido de níquel y óxido de circonio dopado al 8% con itrio (YSZ) debido a su alta conductividad iónica a  $1000^\circ\text{C}$  y estabilidad en atmósferas reductoras y

oxidantes, así como estabilidad térmica con los electrodos. Asimismo a la temperatura de 1000 °C, se puede reformar los hidrocarburos utilizando el hidrogeno como combustible, pero esto puede presentar la depositación del carbono, en el material, lo que puede bloquear la acción electrocatalitica del material por estos depósitos lo que disminuye así la densidad de corriente entregada. [24, 25].

### 1.3 Método de Síntesis

De acuerdo al método de síntesis, se ha puesto en evidencia la modificación de algunas características, tanto estructurales, como microestructurales, por ejemplo, sistema cristalino, parámetros de red, tamaño de grano, área superficial, las cuales pueden tener una influencia en las propiedades ópticas, eléctricas, ferromagnéticas, mecánicas, etc. De acuerdo a lo anterior los investigadores emplean gran variedad de métodos de síntesis como es el caso del método tradicional cerámico, el cual consta de las reacciones sólidas en aplicaciones de investigación primeramente para ser trasladadas a las industrias, en el cual involucra óxidos sometidos a altas temperaturas para después triturarlos y mezclarlos para volverlos a calcinar en altas temperaturas hasta poder obtener la fase buscada. Estas calcinaciones sucesivas requieren de altas temperaturas entre 500 a 2000 °C, lo que implica un consumo energético importante para obtener la fase buscada [26]. Otros métodos alternativos son: el hidrotermal [27], este método, se utiliza cuando es insuficiente disolver reactivos en solución acuosa, por ejemplo, óxidos metálicos, en presiones atmosféricas, así el método consiste en mantener el agua en estado líquido, en el cual la temperatura se eleva por encima de su punto de ebullición y la presión se eleva por arriba de la presión atmosférica para poder disolver los reactivos. Co-precipitación: en este método, se utiliza relativamente temperaturas bajas para disolver precursores como nitratos y carbonatos en lugar de óxidos, en el cual se precipitan como hidróxidos, citratos, para después ser secados, dar un calentamiento y así conseguir el producto final [26]. Combustión: para este método, se requieren repetidas veces calentamientos y secados prolongados, donde se generan reacciones altamente exotérmicas de soluciones acuosas saturadas para obtener

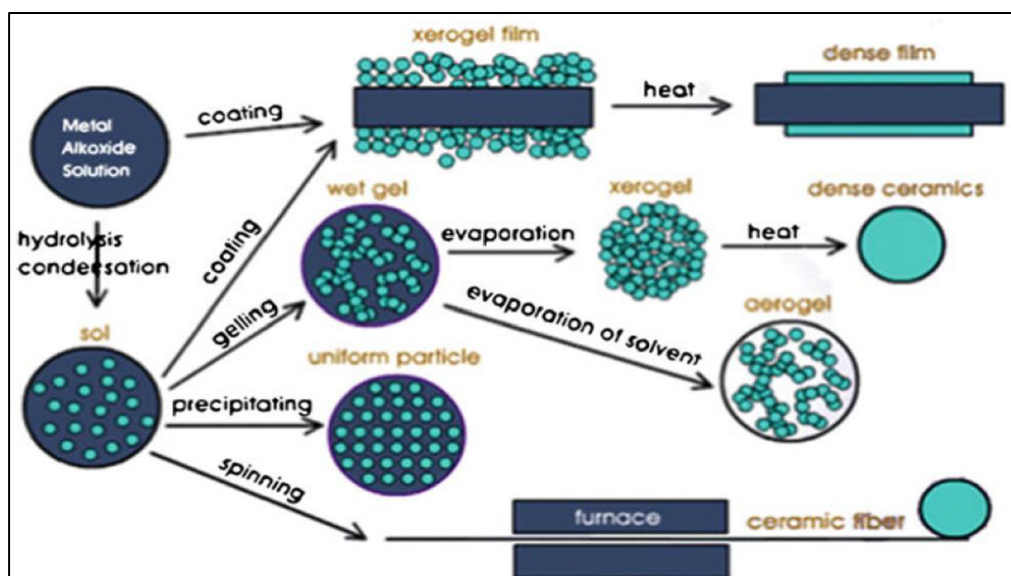
productos como nitruros, sulfuros, etc. [28]. El método sol-gel, es un método considerado de química suave o dulce. En general, tiene la ventaja sobre método tradicional, que se obtiene la fase en menor tiempo de síntesis sin tantos recalentamientos sucesivos [29, 30].

### **1.3.1 Método Sol-Gel**

El método por sol-gel tiene la principal ventaja de sintetizar polvos ultra finos en escala nanométrica y de morfología homogénea, ahorrando energía por su obtención a menos etapas de temperatura que con otros métodos como cerámica tradicional, no se pueden obtener [23]. La principal característica de las reacciones que se llevan a cabo es la transición órgano-metálica (material viscoso o gelatinoso), de ahí la expresión “sol-gel”. Además tiene la flexibilidad y tiene la versatilidad de elaborar numerosos materiales. Así el sol, consiste en una suspensión coloidal de sales metálicas disueltas en agua, el cual a diferencia de otros métodos no precipitan. Estas partículas están mezcladas estequiometricamente a nivel atómico, que conducirá a la obtención del óxido en forma de polvo.

El gel combina en una solución de agentes complejantes, en los cuales se disuelve agentes orgánicos para lograr quelatación metálica y polimerización de la mezcla para así obtener el producto final por medio de calentamiento para remover los carbonatos y formar los óxidos buscados, permitiendo la reordenación de la estructura del sólido y producir la cristalización [26, 31]. En la figura 1.6 se presenta una gráfica simple del proceso sol-ge.

Este método, tiene la ventaja por su bajo costo y simplicidad, así como no requerir equipo sofisticado.



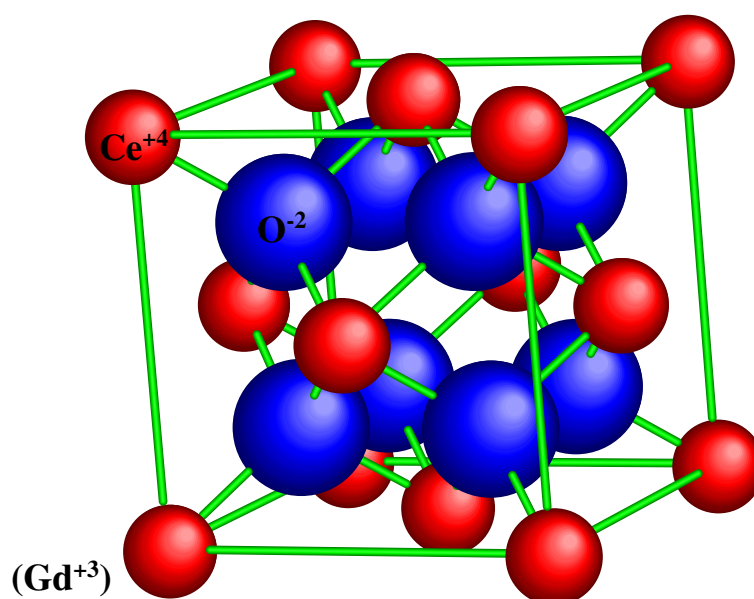
**Figura 1.6.** Diagrama del proceso sol-gel [31].

#### 1.4 Óxidos de estructura cúbica tipo fluorita (electrolito)

El electrolito comúnmente más utilizados para SOFC son el óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$  en mezcla con óxido de itrio  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , donde la estructura del óxido de circonia es dopado por el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ya que la diferencia en los radios atómicos tanto de circonio  $\text{Zr}^{4+}$  el cual es de 86 pm como del itrio  $\text{Y}^{3+}$  con 104 pm se pueden formar lagunas de oxígeno y zonas intersticiales que permitan la conducción de los iones [32], asimismo han demostrado estabilidad química y presenta baja resistencia de impedancia compleja a temperatura de 1000 °C. Debido a su alta temperatura de operación se requieren materiales que puedan resistir dicho trabajo e interconectores en contacto con los electrodos que puedan soportar altas temperaturas y estos pueden ser alto costo [29, 33, 34], además de presentar en el empilamiento de varias celdas elementales, problemas debido a esta alta temperatura. Es por lo anterior el hecho de realizar investigaciones a los diferentes materiales de electrodos y electrolito para reducir la temperatura de operación en un rango 500 a 700°C en SOFC [35]. En la última década se han investigado otras alternativas, como el electrolito de óxido de cerio dopada con oxido de gadolinio quien posee también cationes trivalentes de tierras raras ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), los cuales son

ampliamente investigados debido a sus características de conductividad iónica, debido a la creación de vacancias y defectos intersticiales de oxígeno que se generan en su estructura cubica tipo fluorita [30, 36]. La investigación de otros electrolitos prometedores, los cuales están siendo estudiados, buscan satisfacer los requerimientos como un electrolito con conductividad iónica, estabilidad química como mecánica en relación de interfaces de los electrodos.

Brevemente podemos citar que la solución sólida de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) dopada con tierras raras, presenta la estructura cúbica tipo fluorita, lo que hace que su conductividad iónica puede ser incrementada por el hecho de ser dopada principalmente con cationes trivalentes ( $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ), con lo cual genera un ligero cambio en el parámetro de red, debido al radio iónico semejante al catión  $\text{Ce}^{+4}$ . De esta manera se ve afectado la conductividad iónica, debido a la creación de vacancias de oxígeno que se generan [37].



**Figura 1.7.** Estructura cristalina cúbica tipo fluorita en materiales.

En la estructura cubica centrada en las caras de cationes  $\text{Ce}^{+4}$ , en donde los aniones  $\text{O}^{2-}$  ocupan los huecos tetraédricos creados por los cationes, que se

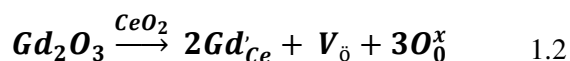


representan en la figura 1.7, donde la sustitución de iones trivalentes (estado de oxidación menor al catión  $Ce^{+4}$ ) genera la creación de vacantes de oxígeno, debido a esto se ve afectada la conducción de  $O^{2-}$ . Asimismo, la conductividad iónica es activada térmicamente, ya que a temperatura ambiente no se presenta conducción iónica, esto debido a que se necesitan temperaturas mayores a 400 °C que permite la conducción iónica. Así conforme al aumento de la temperatura, la conducción de iones va aumentando. Esto se expresa con la relación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad 1.1$$

En donde  $\sigma$  es la conductividad iónica específica,  $\sigma_0$  es el término pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta (en la escala Kelvin).

La conductividad iónica en materiales electrolitos sólidos, principalmente se ve afectado por la cantidad de dopaje óxidos metálicos de Gd (sin embargo diferentes óxidos de Ln= Y, Gd, Sm, etc. se pueden involucrar) para nuestro caso, que de acuerdo a la notación de Kröger-Vink (Kröger-Vink, 1956), se expresa la estabilidad de las cargas y creación de vacancias de oxígeno y se expresa:



Asimismo la simbología expresa:  $(\cdot)$ = carga efectiva positiva,  $(^{\bullet})$ = sin carga,  $(^{\prime})$ = carga efectiva negativa. Por otro parte, se puede observar en la ecuación 1.2, cada dos cationes  $Gd^{3+}$  crea una vacancia de oxígeno [38]. La presencia de dos cationes  $Gd^{3+}$  en la red, elimina un anión de oxígeno, así crea un sitio de vacancia de oxígeno en la estructura. Por consecuencia el aumento de vacancias de oxígeno, da por hecho que hay más portadores de carga iónica y a consecuencia de esto el posible aumento de la conductividad iónica de  $O^{2-}$ . En nuestro caso el material (conductor iónico) son estudiadas en atmosfera de aire y presión parcial ( $pO_2 \sim 0.21 \text{ atm}$ ) [20].

En las publicaciones varios autores determinan la concentración de dopaje de gadolinio en un rango de 10 a 20 %, siendo estos mejores resultados de conductividad iónica en temperaturas intermedias. R.O. Fuentes [30] reporta para un 10 % de Gd, una conductividad iónica de  $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  con una temperatura de 600 °C, en el cual las muestras fueron sinterizadas una a 1300 °C por 30 h y otra a 1400 °C por 8 h, en el cual reporta 96.2 y 93.9 % de densificación. En ambas muestras dieron el mismo resultado, en atmosfera de aire. Sintetizados por el método de sol-gel, utilizando como agente ácido cítrico anhidro disuelto en agua destilada.

A. Arabaci [34] reporta para, óxido de cerio dopado con 10 % de Gd, una conductividad iónica de  $3.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  en 500 °C, sintetizado a una temperatura de 1400 °C por 6 h con una densificación del 98 %, de igual manera reporta una energía de activación de 0.89 eV. Este autor utiliza el método Pechini para la obtención de material, donde la selección de agentes complejantes, son ácido cítrico y etilenglicol como agente polimerizante.

Ambos autores no reportan resultados de compatibilidad química y mecánica con materiales cátodos, los cuales no son mencionados, en una celda simétrica, solo el material electrolito GDC.

Ting Guo [39], incorporó  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (GT) en diferentes relaciones a la solución solida GDC al 10 % Gd, en donde encuentra una disminución de la conductividad iónica de  $7.52 \times 10^{-3}$  a  $1.89 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  con el aumento de la relación de 0 a 0.10 de  $\text{TiO}_2$  /GDC y para la adición de GT, observa como disminuye de  $7.23 \times 10^{-3}$  a  $2.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  y también observa una disminución de coeficiente de expansión térmica de  $13.08 \times 10^{-6}$  a  $12.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  conforme aumenta la relación de mezcla de material compuesto de 0 a 0.05 GT/GDC, indica como mejor sinterización de GT en las propiedades de conducción iónica que  $\text{TiO}_2$ , asimismo reporta una densificación 97 % y define que este porcentaje aumenta conforme incrementa la relación GT/GDC. Debido a esta publicación, se ha incorporado otros elementos como óxido de titanio y titanato de gadolinio en mezcla compuesta, con la finalidad de contribuir en mejorar las propiedades de conductividad iónica que se consideran a

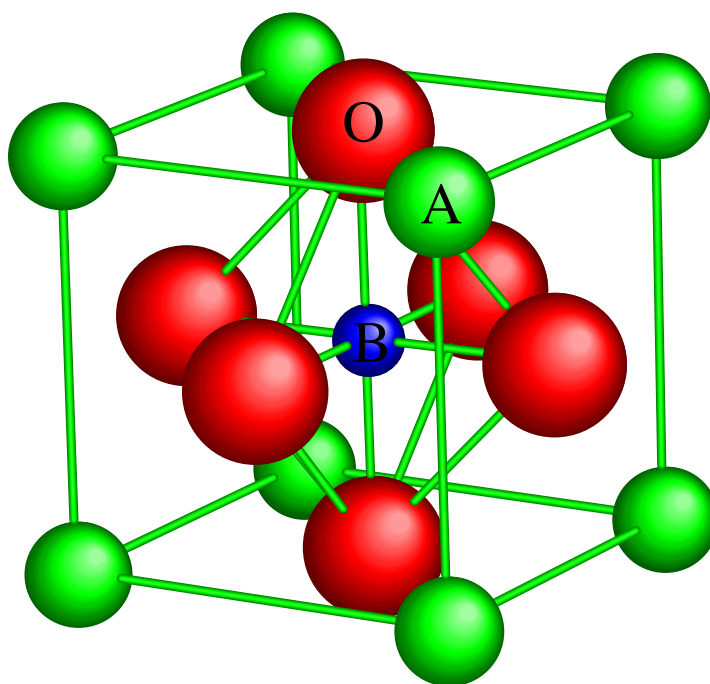
temperaturas intermedias. En paralelo K.C. Anjaneya [33]., reportan mejores resultados para la conductividad iónica, aquellos materiales dopados al 10 y 20 % Gd, donde más de 20 % de dopado reportan valores de conductividad iónica menores. Otro trabajo que pone en evidencia lo anterior es por Zhang Tianshu et al., quienes reportan que para un 30 % de Gd, disminuye la conductividad iónica, contrariamente a los resultados para los materiales con un dopaje del 10 y 20 % de Gd. Algunos reportes muestran que al 10 % de Gd tiene mayor conductividad iónica que al 20 % Gd [30, 33, 34, 40].

De las publicaciones anteriores, se ha puesto en evidencia que la conductividad iónica por las impurezas son más propensas a disminuir dicha conductividad en el límite de grano, esto puede ser por la formación de fases secundarias o segregación de impurezas en los límites de granos, generando una energía de activación más alta, asimismo hay bloqueo en el movimiento de los iones de oxígeno y consecuencia disminuyendo la conductividad [30, 33]. Es por esto que la estructura es un factor importante. Asimismo se pone en evidencia que otro factor que afecta a la conductividad iónica, puede ser atribuido a la cantidad de dopaje del gadolinio (Gd), donde para un dopaje mayor al 20% de Gd se presentan resultados de conductividad iónica menor. Esto puede ser debido a que la estructura presenta mayores vacancias y defectos intersticiales cuando la tasa de dopaje disminuye al rango de 20 a 10 % Gd, siendo este rango como lo más óptimo de dopaje de Gd, pues presenta una mayor conductividad iónica.

La reactividad química y mecánica, son factores de suma importancia en la hora de operación de una celda completa o para una semi-celda, ya que nos permite estudiar la compatibilidad de los dos materiales de trabajo. Y determinar las fases que no se encuentran en el difractograma de estudio, para poder deducir las interfaces que se presenten, así como estipular la estabilidad en un rango de temperatura optima de trabajo, para prevenir reacciones interfaciales.

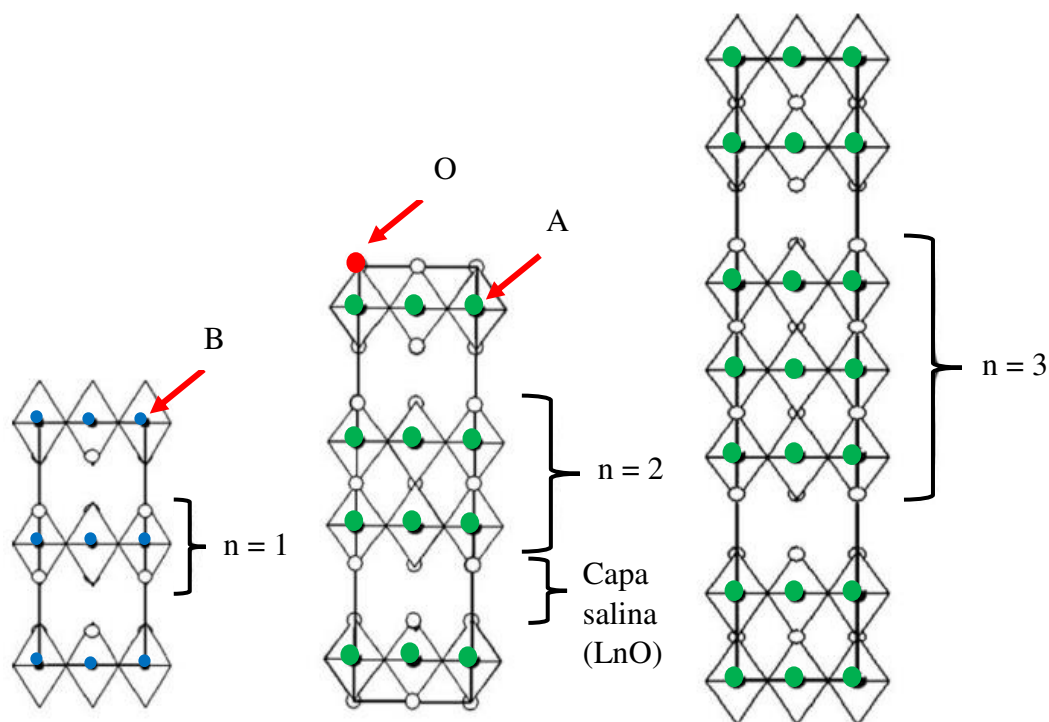
### 1.5 Serie de Ruddlesden Popper (Cátodo)

Para nuestro caso de estudio se propusieron los materiales cátodos de la familia Ruddlesden-Popper (RP), que puede tener conducción mixta, siendo materiales de cátodo prometedores que presentan actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno, asimismo conducción iónica y electrónica, en rango de temperatura de trabajo de operación (500-700 °C) [41]. Lo anterior puede ser debido a su estructura con la fórmula general  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , donde A es relacionado con elementos de tierras raras (La, Nd, Pr, etc.), B son elementos de metales de transición (Ti, Ni, etc.) y “n” varía del 1 al  $\infty$ . Estas estructuras consisten en la formación alternativa de una capa cúbica LnO del tipo salina (NaCl). Seguida de una o varias capas del tipo perovskita ( $LnNiO_3$ , -Figura 1.8-), esto de acuerdo al valor de “n”, en la dirección cristalográfica “c” [21, 42, 43]. Las capas  $BO_6$  se constituyen por octaedros unidos mediante vértices en las tres direcciones cristalográficas. El elemento Ln está enlazado por 12 átomos de oxígeno y se encuentra en el centro de la red de los octaedros  $BO_6$ . Y finalmente la capa salina LnO cada átomo presenta una coordinación octaédrica [21].



**Figura 1.8.** Estructura cristalina tipo perovskita ( $ABO_3$ ).

La figura 1.9, nos ilustra las diferentes fases de Ruddlesden-Popper en función de “n”, por lo cual n=1, 2 y 3 mismas que corresponden al material de cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$  y  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10}$  [43].



**Figura 1.9.** Estructuras cristalinas de las fases Ruddlesden-Popper ( $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ) n=1, n=2 y n=3 haciendo referencia a los círculos verdes “A” azules “B” y rojos a átomos de oxígeno [43, 44].

Las fases de Ruddlesden Popper, se caracterizan por su posible conductividad mixta que otros materiales cátodos. Debido que tienen la capacidad de incorporar iones  $\text{O}^{2-}$  dentro de los sitios intersticiales generados en los huecos, ubicados alrededor de los iones del metal de transición, los cuales estos huecos, son los que provocan la conductividad iónica como los sitios intersticiales de los iones de oxígeno los cuales son activados térmicamente, así como en la capa salina. En cuanto a la conductividad electrónica esto es asegurada por los metales de transición los cuales

conducen los electrones provenientes del circuito exterior a todo el material de cátodo [42].

A cerca de los materiales catódicos, deben presentar exclusivamente la fase sintetizada para que las fases secundarias en los materiales electrolitos, no perturben el modelado cuando se tengan las resistencias de polarización y nos de falsas indicaciones de conductividad eléctrica. La experiencia del grupo de trabajo ha sido la síntesis y caracterización de los materiales de cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10}$ , y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Es por esto que se ha realizado una búsqueda bibliográfica respecto a dichos materiales de cátodo los cuales son reportados por: Benoît Philippeau y colaboradores [41], estudian la reactividad entre materiales cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  con electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC), en los cuales para la interferencia entre los materiales se presenta una descomposición para el material  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a la siguiente fase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  después de una temperatura de 1150 °C. Sin embargo, no se presentan reactividad en 850 °C con GDC. En cuanto al material de cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  a la temperatura de 850 °C, los dos materiales de son estables al aire en atmosfera oxidante. Por otra parte, para el material de cátodo  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se presenta reactividad en temperaturas 800 °C con GDC. Asimismo los valores de resistencia de polarización obtenidos a 600 °C para la interface  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -GDC y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -GDC, 4.9 y 2.2  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente.

S.J. Skinner [43] reporta en porcentaje 50:50 de material compuesto:  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , valores de ASR de 38.1, 10.3, 3.45, 1.37 y 0.62  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  en 500, 550, 600, 650 y 700 °C, respectivamente.

En lo reportado por Ting Chen et al [45] el cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , presenta reactividad en la interface con el electrolito  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ , formando las fases secundarias  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{NiO}$  a 1100 °C, de igual manera Montenegro-Hernández et al [42] identifica reacciones de picos de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  a 900 °C después de 2 horas.

Para los materiales de cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  y  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , no presentan reactividad con los materiales electrolitos con estructura perovskita como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) y lantanos tipo apatita de silicatos

$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  (LSSO) exhiben alta conductividad iónica [41]. Para este estudio, el material de electrolito a sintetizar por el método sol-gel es  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , esto por ser de los materiales prometedores, de los cuales se estudiarán las propiedades estructurales, microestructurales, compatibilidades mecánicas, químicas como electroquímicas del material y en revestimiento con cátodo, en temperaturas intermedias (500-700 °C), bajo atmósfera oxidante del aire.

Para este trabajo de investigación, se empleará el método sol-gel por la técnica Pechini, para la obtención de los material electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  y materiales cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10}$ , y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Asimismo determinar las mejores propiedades electroquímicas, así como la compatibilidad química y mecánica de las celdas simétricas de estos materiales.

## 1.6 Procedimiento de revestimiento

Con la finalidad de obtener revestimientos homogéneos y con espesores de microestructura reproducible sobre los sustratos (los cuales en este caso es el electrolito), debe de contar con la preparación de la suspensión para lo cual en el punto siguiente se describirán sus constituyentes.

### 1.6.1 Constituyentes de suspensión

Estos son de vital importancia ya que van a permitir lograr un revestimiento sin fisuras, envolvente y con microestructura reproducible. Los aditivos nos ayudan tanto a la dispersión del polvo en la solución que estabilizará, como para brindar la flexibilidad para lograr un revestimiento homogéneo y reproducible.

Las principales características de los aditivos de la suspensión son:

**Material activo:** consta del polvo cerámico, el cual contiene la fase del material a revestir, este es colocado en la suspensión debe de ser una cantidad mayor de los demás constituyentes, para realizar el revestimiento del sustrato.

**Solvente:** Los solventes orgánicos, presentan tensiones superficiales débiles que el agua y con capacidad de humedecer el sustrato. También puede ayudar a la dispersión del polvo

**Dispersante:** Genera una buena dispersión del polvo en la suspensión, atrayendo revestimientos homogéneos, con el fin de desaglomerar los polvos en la solución y que los polvos sean capaces de oponerse a la energía de interacción entre las partículas. La estabilidad se llevara a cabo cuando las fuerzas repulsivas dominen las fuerzas de atracción de London y Van der Waals.

**Aglutinante:** se emplea para aumentar la densidad de la película cruda para la creación de puentes orgánicos entre las partículas del polvo. Además se tiene una mejor humidificación de la suspensión y estabilidad limitando la sedimentación.

**Plastificante:** Se añade para tener una humectación que pueda permitir una flexibilidad suficiente en la tinta y así permitir la extensión sobre el sustrato.

Los polvos catódicos seleccionados ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ ) en este trabajo es material activo de las suspensiones con el fin de elaborar las celdas simétricas con los parámetros antes mencionados [21, 46, 47].

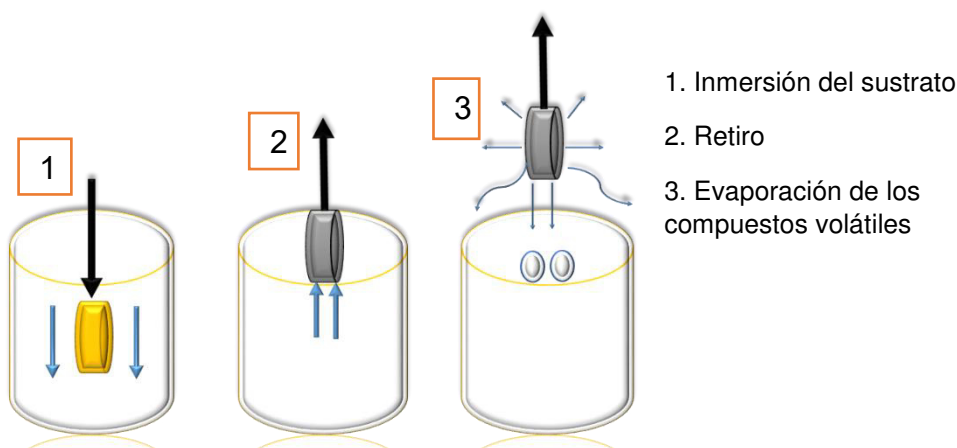
Existen métodos químicos y físicos para poder llevar a cabo un recubrimiento de un sustrato para análisis electroquímico. En esta investigación emplearemos el método por recubrimiento de sumergir-retirar (dip-coating) por medio del cual el equipo de trabajo tiene experiencia. Dicho método se ha elegido por su simplicidad, bajo costo y por permitir, como lo hemos citado, un revestimiento reproducible. Paralelamente, existen otros métodos de revestimiento continuo (spin-coating), serigrafía (screen-printing), colado de banda (tape-casting) que se emplean para la elaboración de películas.

### 1.6.2 Deposito de suspensión por sumergir y retirar (Dip-Coating)

El material que será usado como sustrato es el material de electrolito (densificados en forma de pastilla de cilíndrica), mismo que será necesario para la elaboración de las celdas simétricas que serán propuestas, para esto se llevará a cabo por medio de la técnica de sumergir y retirar (dip-coating), el cual sujeta al sustrato (electrolito), para después sumergir completamente en una suspensión, el cual contiene material activo de cátodo. Para obtener películas de diferentes espesores, se puede conseguir sumergiendo el



sustrato en sol-gel ó en una suspensión del material activo disperso en aditivos (barbotina), otro factor que influye en el espesor es el tiempo en que se retira el sustrato de la suspensión, asegurando así que toda el área del sustrato quede impregnado con el revestimiento. Asimismo existen dispositivos capaces de regular la velocidad de retirada del sustrato, estos dispositivos están disponibles en el mercado [46]. En la figura 1.10, se muestran los pasos elementales de la técnica de revestimiento por el método de dip-coating mencionados anteriormente. En este trabajo es fundamental obtener película con espesores uniforme, por lo que se empleara una velocidad de retiro (entre más las críticas del proceso) donde se optimizará la velocidad de retiro, asimismo evitar el efecto de gota y posiblemente elaborar espesores no homogéneos que hagan variar las propiedades físicas y químicas de las celdas simétricas elaboradas.



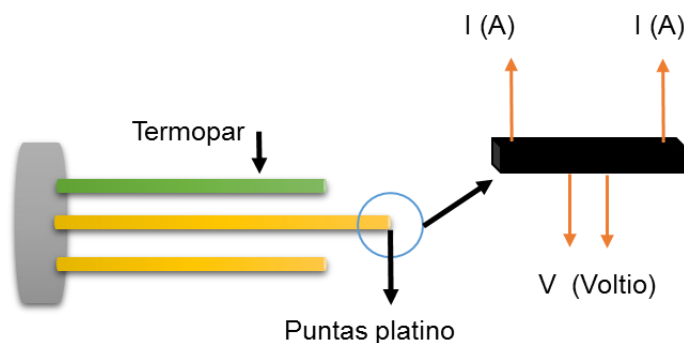
**Figura 1.10.** Técnica dip-coating.

### 1.7 Conductividad eléctrica

Para conocer las propiedades eléctricas de los materiales, en este trabajo se empleará el método de Van Der Pauw [48]. Este método se basa en la configuración por cuatro puntas, en el cual son excitados por una corriente continua para conocer la conductividad en función de la temperatura. Las mediciones de las muestras pueden depender de las condiciones como el

espesor, porosidad, y homogeneidad, también se pueden determinar otras propiedades como la resistividad, densidad de corriente etc.

Para llevar a cabo las medidas de conductividad, se determinó por medio de la siguiente configuración puntualizada en la figura 1.11.



**Figura 1.11.** Conexión eléctrica utilizada para cada muestra por el método de cuatro puntas.

Las medidas de conductividad eléctrica de los materiales catódicos  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en forma de pastillas rectangulares en el objetivo de determinar su repuesta eléctrica en función de la temperatura.

### 1.8 Impedancia Compleja

La impedancia compleja es una técnica que describe el comportamiento electroquímico de los materiales que para nuestro estudio la interface cátodo/electrolito, proporcionando una información acerca de la cinética y los mecanismos de reacción de las reacciones químicas. Por medio de una perturbación de señal sinusoidal de frecuencia variable  $V(\omega)$ , se genera el movimiento de las cargas a consecuencia de la variación del potencial aplicado. La amplitud de la corriente derivada de la aplicación del potencial en la muestra viene dado por  $I(\omega)$  y desfase de que hay entre la corriente y el voltaje ( $\phi$ ). De acuerdo a estos parámetros de señales se obtiene la impedancia, en el cual es cociente entre el voltaje y la corriente Eq. 1.11:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad 1.11$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad 1.12$$

La expresión de la Eq 1.12, es debido al empleo de una señal de muy baja de excitación de voltaje aplicado en el rango de frecuencias de 1 mHz a 1 MHz considerando su respuesta en circuito abierto, el resultado es un número real atribuido a la resistencia del material y otra resistencia compleja atribuida a procesos en el cual existe una prohibición a la circulación de la carga, que se es de un tipo resistivo, al igual a la capacidad de la carga tipo capacitivo. La respuesta obtenida es modelada matemáticamente, considerando que los procesos de transporte de carga pueden ser simulados en un circuito R-C (resistencia-capacitor) el cual actúan en paralelo, en caso de otro proceso se añade otro este circuito en serie del tipo R-C, esto si existen otros procesos. El diagrama de Nyquist es frecuentemente empleado para representar estos procesos (resistencia y capacitancia) en un semicírculo, puntualizando en el eje de las abscisas la parte real  $Z'(\omega)$  atribuyéndolo a la resistencia y en las ordenadas la parte imaginaria  $Z''(\omega)$  como el efecto de la frecuencia. Tomando en cuenta como la frecuencia de relajación del proceso el punto máximo de la semicircunferencia y se expresa en la siguiente ecuación:

Frecuencia de relajación:

$$f_i = \frac{1}{2\pi\omega_i} \quad 1.13$$

En la práctica los semicírculos ideales en la representación del diagrama de Nyquist, no son semicírculos perfectos ya que presentan arcos que son desplazados, ya que su centro de círculo no se encuentra en el eje de las abscisas, en otras palabras en vez de un semicírculo un arco de círculo. Para esto se aplica un elemento de fase constante (CPE), en el cual representa un capacitor no ideal, en donde dependiendo de  $n$ , puede representar un capacitor ideal ( $n=1$ ), una inductancia ( $n=1$ ), una resistencia ( $n=0$ ), en otras palabras dependiendo de  $n$  se semejara a un capacitor ideal [49], en el cual se representa por la ecuación:

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n} \quad 1.14$$

En donde  $\omega = 2\pi f$ , n constante [50].

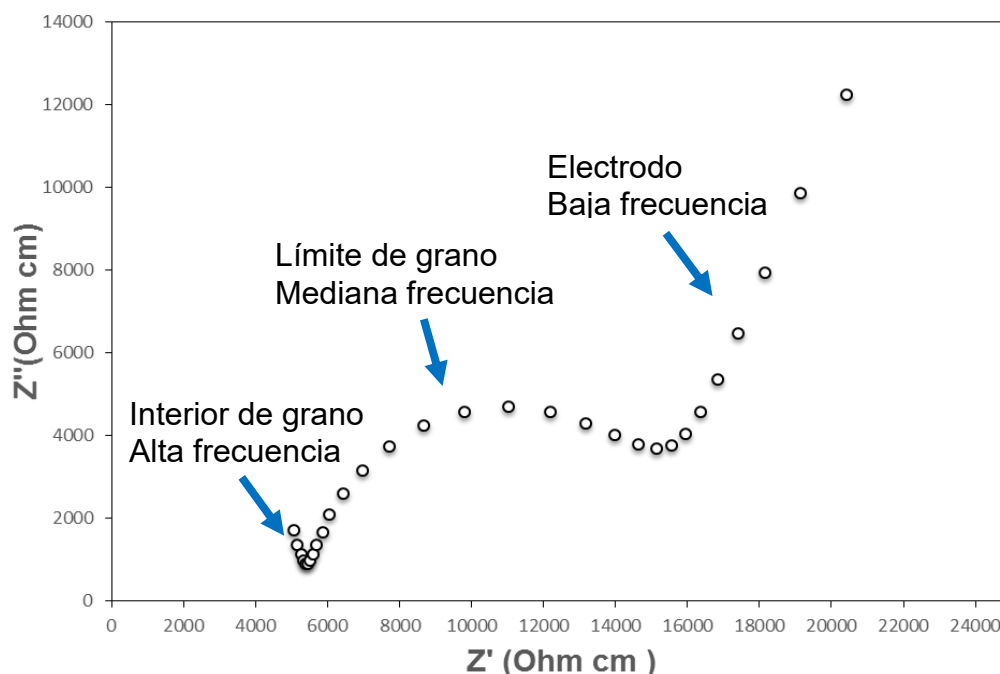
La capacitancia C y la frecuencia de relajación, se relaciona con los parámetros anteriores. Así la capacitancia C, se calcula según la ecuación:

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad 1.15$$

La frecuencia de relajación es una herramienta de gran utilidad para la identificación de los procesos que se miden, debido a que es independiente de las características geométrica [22, 23, 37].

El modelo de en la figura 1.12, se muestra un diagrama Nyquist, en donde para ilustrar el comportamiento electroquímico en el material nos apoyamos en el modelo de ALS (Adler, Lane, Steele) quien referencian a que se deben los semicírculos en alta, media y baja frecuencia [51, 52]. En el caso de alta frecuencia se le atribuye un semicírculo en la parte izquierda, que es atribuida a la conductividad iónica en el interior del grano en el electrolito llamado en inglés “bulk”. Ahora seguido de este otro semicírculo en serie a medianas frecuencias, quien representa la resistencia de conductividad iónica a la frontera de grano del electrolito. Entre medio y bajas frecuencias se caracteriza la resistencia del electrodo en la transferencia de masa en las interfaces interconector-cátodo, cátodo-electrolito y las reacciones electrocatalíticas del material como son capacidad de adsorción, reducción del oxígeno como transporte del mismo a las interfaces que se presentan en la figura 1.13.

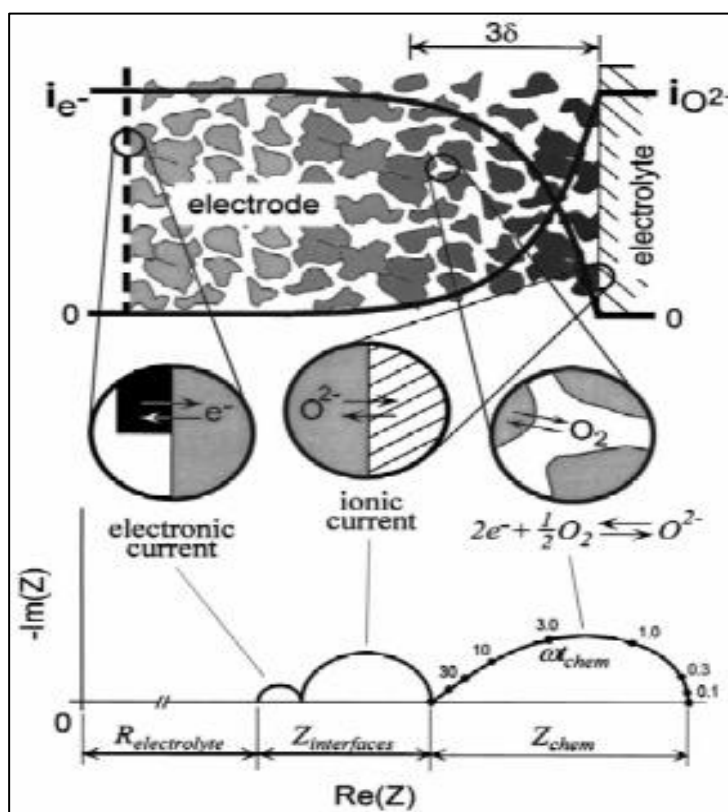
En esta investigación se ajustaron los procesos con un circuito del tipo R-C en serie para estudiar cada proceso en diferentes temperaturas.



**Figura 1.12.** Representación del diagrama Nyquist de los diferentes procesos de material electrolito a 350 °C.

Para el estudio de los procesos en la interfase cátodo-electrolito, se ajusta al modelo ALS en donde sugieren la deconvolución del diagrama de Nyquist en los mecanismos de reacción en el cátodo al intercambio de masa y actividad electrocatalítica del material cátodo poroso. Normalmente la actividad electrocatalítica está asociada a difusión de las moléculas de oxígeno del ambiente mediante la porosidad interconectada del material de cátodo, posteriormente la adsorción del oxígeno ( $O_2$ ) en la superficie del material cátodo poroso en contacto con el ambiente oxidante, en el cual el oxígeno es reducido por los electrones presentes en el cátodo, generando así iones de oxígeno que se transportan mediante la ocupación en las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ). Estos iones  $O^{2-}$  se transportan hacia la interfase del electrolito, para su posterior inserción en las vacancias libres como en los espacios

intersticiales libres. En la figura 1.13, se ilustra los mecanismos presentes en un material catódico.



**Figura 1.13.** Diagrama del modelo ALS de material cátodo poroso de conducción mixta [51].

Cabe mencionar que el oxígeno, electrones e interfase con el electrolito son denominados punto triple de contacto (Triple Phase Boundry-TPB-). Retomando tanto la suma de la resistencia debida al intercambio de masa y actividad electrocatalítica en el cátodo se le denomina resistencia de polarización ( $R_p$ ) y cuando esta estandarizada al área de la muestra se le denomina resistencia de área específica (ASR) del material cátodo. De acuerdo a lo anterior la suma de las resistencias de los procesos individuales es:  $R_p = R_1 + R_2 + R_3$ , donde  $R_1$  es asociada al intercambio de electrones en la interface interconecto-cátodo;  $R_2$ , es referente a la resistencia al intercambio de iones del cátodo con el electrolito y  $R_3$ , a la actividad electrocatalítica del material. Esto para la resistencia  $R_p$ , en cuanto a la ASR la  $R_p$  es dividida por dos (debido al factor geométrico de la muestra) y multiplicada por el área,

considerando a una celda simétrica (esto debido al mismo material de electrodo presente en las caras exteriores del revestimiento).

La ecuación de la resistencia de área específica (ASR en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) se describe en la ecuación 1.16.

$$ASR = \frac{R \text{ electrodo} \times S \text{ superficie}}{2} \quad 1.16$$

## Conclusión

El enfoque de esta investigación para las aplicaciones de las SOFC en temperatura intermedia, es debido a una posible opción para la disminución de gases efecto invernadero y suministro de energía limpia. De acuerdo a lo investigado materiales prometedores de cátodos y electrolito, se han propuesto para profundizar en el estudio sus propiedades de conductividad tanto iónica como electrónica, compatibilidad química y mecánica, asimismo en la elaboración de celdas simétricas cátodo/electrolito para su estudio de sus propiedades electroquímicas, en función de los mejores resultados se propondrán para el funcionamiento en SOFC en temperaturas intermedia.

## Capítulo II

### 2. Hipótesis

Se puede sintetizar por la vía sol-gel con una concentración de sales metálicas total  $C_T=0.1 \text{ mol L}^{-1}$  para obtener el material de electrolito  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) con relación sales metálicas total entre agentes complejantes ( $R=1, 2$  y  $3$ ). Conforme a la relación de agentes complejantes se obtendrá una conductividad iónica de  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  en función de la temperatura.

Asimismo obtener por la misma vía los materiales cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  con relación de agentes complejantes  $R=3$ ,  $R=2$  y  $R=1$  respectivamente. Se tendrá compatibilidad química y mecánica en revestimiento cátodo-electrolito al elaborar estas por medio de la técnica sumergir y retirar (dip-coating). Por otra parte se espera tener propiedades eléctricas para el cátodo menores a  $200 \text{ S cm}^{-1}$  por el hecho de caracterizar en temperatura menor de  $1000^\circ\text{C}$  y electroquímicas de las celdas simétricas interconector-electrolito como electrodo-electrolito, exhibirán valores bajos de resistencia de polarización de  $5 \Omega \text{ cm}^{-2}$  en un rango de temperatura de  $500$  a  $800^\circ\text{C}$ .

#### 2.1 Objetivo

Desarrollar celdas compuestas por GDC-pt, GDC- $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , GDC- $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , y GDC- $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  para aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido a Temperatura Intermedia.

#### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el material electrolito GDC por el método sol-gel, y caracterizar mediante análisis térmico (ATG/TD), Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Definir el perfil de tratamiento térmico del material  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  por medio de ATG/TD.
- Identificar la eliminación de compuestos orgánicos por espectroscopia de IR



- Obtener la distribución de los elementos, presentes por medio de un mapeo (EDAX).
- Determinar la presión requerida para asegurar pastillas uniformes sin fisuras, así como espesor y diámetros similares para ser sinterizadas
- Determinar la compatibilidad química y mecánica de la interface cátodo/electrolito.
- Determinar las mejores propiedades de conductividad  $O^{2-}$  del material electrolito.
- Elaborar revestimiento a la celdas simétricas cátodo/electrolito Pt-GDC-Pt,  $La_2NiO_4$ -GDC- $La_2NiO_4$ ,  $Nd_2NiO_4$ -GDC- $Nd_2NiO_4$ ,  $La_4Ni_3O_{10}$ -GDC-  $La_4Ni_3O_{10}$ .
- Evaluar los resultados de las propiedades electroquímicas de las celdas simétricas por medio de espectroscopia de impedancia.

### 2.3 Metodología

A continuación se presenta las técnicas y métodos empleados para la síntesis y caracterización de los materiales antes citados, así como la caracterización de los revestimientos y resultados electroquímicos de las celdas simétricas. A continuación se describirá brevemente en lo general: caracterización térmica, espectroscopia por infrarrojo, estructural, microestructural, compatibilidad química, dilatometría, conductividad eléctrica, impedancia compleja.

#### Caracterización térmica

El análisis térmico que se llevó a cabo, fue para determinar la pérdida de masa de los compuestos orgánicos, involucrados en la solución por medio de un flujo de calor, en un tiempo determinado.

### **Análisis TG/TD**

Para determinar la composición de los óxidos de los materiales cátodos y electrolitos y ver en que temperatura se encuentra la descomposición total de compuestos orgánicos. El análisis termogravimétrico, es una técnica en la cual la pérdida o cambio de masa es determinada como la función de la temperatura y/o el tiempo. Este resultado del cambio de masa contra la curva de temperatura, provee información relativa de la estabilidad térmica y composición inicial de la muestra, cualquier compuesto intermedio (pérdida o ganancia de masa) que se pueda formar durante el análisis, asimismo como su estabilidad térmica, y en caso que lo hubiera, la formación de algún residuo, esto dentro de una atmósfera controlada. La muestra regularmente se conforma de productos volátiles, para proporcionar información útil, donde la pérdida de masa puede ser originados por varios procesos químicos y físicos. Al igual esta técnica es apoyada por análisis termo diferencial, en la cual consiste en comparar las temperaturas tanto de la muestra como la de una muestra patrón Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que de igual manera se someten a un mismo sistema de calentamiento. Asimismo la muestra genera algún fenómeno físico o químico en su intercambio de calor, como reducción, sublimación, fusión, transiciones de fases, la temperatura de la muestra aumenta o disminuye a distinta temperatura que la muestra patrón, observando picos exotérmicos o endotérmicos en los termogramas [53].

Se llevaron varios análisis térmicos para determinar la pérdida de masa de solución (sol-gel),. El equipo utilizado fue un Mettler TA3000, el flujo de calor fue para ambos materiales (cátodo-electrolito) de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un rango de temperatura de 25 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de aire para el caso del electrolito, en el caso de las muestras cátodo fue en atmósfera de formingas ( $\text{H}_2/\text{N}_2\text{ }5\%$ ) con un flujo de corriente de  $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  con el fin de determinar la cantidad de oxígeno no estequiométrico ( $\delta$ ). Las cantidades que se utilizaron para ambos materiales (cátodo, electrolito) fueron en un rango de 40 a 50 mg.

### **Espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (IR)**

Espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. En el cual un espectro infrarrojo es comúnmente obtenido por el paso de radiación infrarrojo a través de una muestra y determinando que fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía particular. La energía a la que se observa cualquier pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración generada en una parte de una molécula. La unidad utilizada en la espectroscopia de infrarrojo, es el número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$  (este número de ondas en una longitud de un centímetro). Las interacciones de la radiación infrarroja pueden ser entendidas en términos en los cambios en los dipolos moleculares asociados a vibraciones y rotaciones [54].

Se llevó a cabo la espectroscopia FITR, donde los polvos de electrolitos con tratamiento térmicos (en un rango de 500 a 900 °C), para observar que grupos funcionales se encontraron de acuerdo a sus bandas y determinar a qué temperatura se presentó la eliminación de la materia orgánica, así obtener el producto final, donde se utilizó un equipo IRAffinity-1S-SHIMADZU. Las muestras en polvo se llevaron en temperatura ambiente.

### **Caracterización estructural**

Para conocer la estructura cristalina cada material propuesto, tanto para el electrolito y cátodo, al igual para la interface de las celdas simétricas cátodo/electrolito. Se necesitó un equipo de difracción de rayos X, para determinar las fases presentes y la pureza que presentan.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La generación de rayos X, es por medio de un filamento (usualmente tungsteno) que es eléctricamente calentado, emitiendo electrones, que son acelerados por medio de un alto diferencial de potencia alrededor de 20-50 kV, con una velocidad cinética que al chocar contra un blanco o un ánodo, emite 99 % de calor y el resto en forma de radiación X. De manera simple, los rayos X, colisionan con átomos que son dispersados en todas las direcciones, sin embargos en algunas direcciones los rayos son dispersados de manera

que se encuentran en fase, dando así un refuerzo entre ellos, y así formar, por los planos atómicos  $hkl$  y el espaciado  $d_{hkl}$  que presentan en la estructura cristalina los rayos X difractados. Siempre y cuando los rayos X recorrerán un número entero o múltiplo de longitud de onda para cumplir la condición de la ley Bragg  $n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ , para que ocurra la difracción [55].

Los equipos utilizados fue un difractómetro BUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8, con una radiación de  $\lambda$  (Cu) 1.54 Å, las condiciones experimentales para los polvos de electrolito, fue en un recorrido de  $2\theta= 20-90$ , un numero de paso  $2\theta= 0.2$  y tiempo de conteo de 0.4 s por paso, para el caso del electrolito rango de temperatura de 400 a 900 °C, al igual para la pastilla densificada a 1400 °C. En el caso de los polvos catódicos fueron analizados en la Universidad Complutense de Madrid, sede Farmacia, el equipo fue un difractómetro PANalytical X'Pert MPD EQ 0434520 3201 con condiciones experimentales, en una rango de recorrido de  $2\theta= 20-90$ , numero de paso  $2\theta 0.02$ , tiempo de conteo 0.1 s por paso. Los polvos fueron recolectados en un porta muestras de plástico.

Para enriquecer la información obtenida por difracción de rayos X, se llevaron ajustes por el método de Rietveld, para los polvos electrolitos en los rangos de temperatura de 400 a 900 °C y para los polvos catódicos a 1000 °C.

### **Método de refinamiento por rietveld**

El método de Rietveld, es una herramienta de gran uso para la extracción de parámetros estructurales de muestras de polvos. Desde 1969, Hugo Rietveld, propuso un método para analizar difracciones complejas, tanto para difracción de electrones y para rayos x. Mediante el refinamiento de mínimos cuadrados, se minimiza, la diferencia entre el perfil completo de difracción en polvo observado y el calculado. El patrón de difracción calculado incluye aspectos refinables, tales como de parámetros de perfil, donde se involucran, fondo y anchura de pico, por otro lado los parámetros estructurales, donde se presentan, las posiciones e intensidades de las reflexiones de Bragg, así como parámetros convencionales (factores térmicos, grupo espacial, átomos en la unidad de asimetría, factor de escala) [56]. Se dice que un patrón de

difracción ha sido refinado cuando se ha estipulado una estructura modelo de la fase a investigar y el ajuste en una computadora del patrón de difracción de conocido su grupo espacial, la forma de los picos, dimensiones de la celda unidad y parámetros estructurales, así ajustándolos a las contribuciones experimentales lo más real que sea. La función más utilizada para la forma de los picos de difracción es Pseudo-Voigt [23].

El ajuste obtenido del perfil observado, se dará por medio del refinamiento por mínimos cuadrados del perfil calculado con respecto al perfil y parámetros estructurales. Mediante el refinamiento por mínimos cuadrados es:

$$S_y = \sum_i \frac{(y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{y_{i,obs}} \quad 2.17$$

En donde,  $y_{i,calc}$  es la intensidad calculada en el paso  $i$ . La diferencia entre la intensidad total  $y_i$  y la intensidad de fondo  $y_{ib}$  se tiene la intensidad observada  $y_{i,obs}$  [56]. La intensidad calculada en un punto de observación  $2\theta_i$  se encontrara solapada en contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo seleccionado.

$$y_{i,c} = s \sum_i L_K |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib} \quad 2.18$$

S es un factor de escala;  $L_K$  agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad;  $F_k$  es el factor de estructura, la forma de los picos  $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$  centrada en el ángulo de Bragg  $2\theta_k$ ;  $P_k$  describe la textura; A es el factor de absorción (constante en la geometría de Bragg-Brentano) y la intensidad del fondo  $y_{ib}$  en la posición  $2\theta_i$ . El programa utilizado para esta tesis es FULLPROF© [57], como el más utilizado para el refinamiento de datos de difracción de rayos x.

Así para evaluar la calidad del refinamiento se utilizan algunos factores R, en el cual, en resumen los más habituales en refinamiento Rietveld.

$$\text{Factor de R-Bragg: } R_I = 100 \frac{\sum |I_{h,obs} - I_{h,calc}|}{\sum I_{h,obs}} \quad 2.19$$

Donde:

$I_{h,obs}$  Intensidad integrada observada

$I_{h,calc}$  Intensidad integrada calculada

$$\text{Factor de perfil: } R_p = 100 \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum y_{i,obs}} \quad 2.20$$

$$\text{Factor de esperado: } R_e = 100 \left( \frac{N - P + C}{\sum \omega_i y_{i,obs}^2} \right)^{1/2} \quad 2.21$$

Donde:

$N$  Numero de datos observados

$P$  Numero de parámetros refinados

$C$  Numero de restricciones

$$\text{Ajuste de bondad } (X^2) : X^2 \nu = \sum \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 / N - P + C = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2$$

$$\text{Donde:} \quad 2.22$$

$R_{wp}$  Residuo de patrón pesado

$R_e$  Residuo del valor esperado

Cabe aclarar que estos factores de ajustes, se utilizaron para este análisis de refinamiento, en donde **R-Bragg**: se le atribuye a los datos cristalográficos de la celda unitaria, parámetros de red, numero de ocupación de los átomos en los sitios correspondientes. **R<sub>e</sub>** nos genera la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción [23, 56, 58, 59]. Ajuste de bondad  $X^2$ , determina la convergencia y ajuste de  $R_{wp}$  con  $R_e$ .

### Compatibilidad química

Unos de los inconvenientes que se generan a la hora de operación de las interfaces de una celda simétrica o una celda, son las incompatibilidades químicas y mecánicas, debido a que en una temperatura dada de funcionamiento se puede haber reacciones de materiales cátodos con electrolitos, reaccionando entre ellos y produciendo fases no deseables que perjudique a la hora de operación en atmosferas de aire o diferentes atmosferas según el estudio.

Para nuestro estudio, se preparó con una cantidad de 0.1 g de polvo electrolito previamente sinterizado con las condiciones establecidas, se disolvió con etanol ( $C_2H_6O$ ) dentro de un mortero de ágata, posterior a esto, se agregó 0.1 g de polvo catódico, para así ser mezclado con el polvo electrolito, de igual manera disolviéndolos con etanol, y obtener una mezcla para los tres composiciones  $La_2GDC$ ,  $La_4GDC$  y  $Nd_2GDC$  como la que se muestra en la figura 2.14 colocadas en un crisol de alúmina.



**Figura 2.14.** Distribución de los polvos para análisis de compatibilidad.

Las mezclas se sometieron a un tratamiento térmico con temperaturas de 800 °C y 1000 °C durante 50 h en un horno, los resultados de las mezclas se analizaron por DRX [41].

### **Análisis microestructural**

El análisis de la superficie de los polvos electrolito y cátodos, fue determinada por medio de la técnica de microscopio electrónico de barrido (MEB), en la cual consiste en generar un haz de electrones con alta energía en la superficie de estudio y así por las señales como la de electrones retrodispersados y secundarios captados por un detector quien remite la señal a la electrónica del equipo quien realiza la interface entre lo detectado te lo transforma en la imagen fundamental para este estudio de la microestructura y de la generación de rayos X, al igual determina por medio de un análisis con microsonda de electrones característica de cada elemento, para el análisis de la composición química (EDX) de los polvos [55]. Con la obtención de las

imágenes se puede hacer el estudio de tamaño de grano por análisis de imagen.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB) Y EDAX**

Para mejorar la calidad de las imágenes, previamente los polvos son dispersados en una cinta de grafito y recubiertos con oro (Au) por un tiempo de 180 s en cada muestra de electrolito, para los cátodos fueron utilizado recubrimiento de grafito ya que estos se sintetizaron en el CIEMAT y puntos de plata (Ag) para las celdas simétricas.

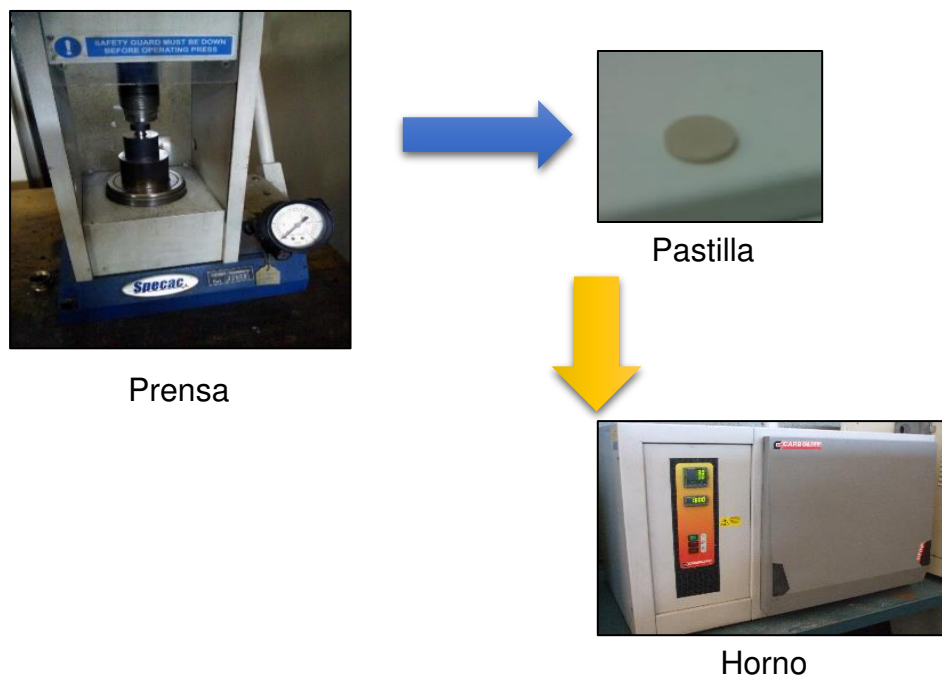
En cuanto las imágenes que se obtuvieron de los espesores de las pastillas densificadas de electrolito/platino y celda simétrica cátodo/electrolito, estas previamente se les hizo un corte transversal con un equipo DREMEL con disco de diamante y pulidas con lijas de microgramos de carburo de sílice de número 1000 en agua destilada. La preparación de las pastillas se ven en el siguiente apartado.

### **Densificación**

Los análisis para llevar acabo la densificación, es por medio de un tratamiento térmico apropiado para poder hacer que los granos crezcan e unirse unos con otros y poder tener menor porosidad y así aumentar la densidad del material.

Los polvos calcinados obtenidos después un tratamiento térmico, pueden presentar un alto grado de aglomeración lo cual perjudica en la sinterización. Debido a esto es necesario llevarlos a un proceso de desagregación en un molino de bolas de circonio para reducir el tamaño de grano y facilite la densificación. Este proceso se llevó a cabo en un recipiente con bolas de circonio de 10 mm de diámetro en etanol como dispersante con movimiento rotatorio con velocidad de 350 rpm por 240 min. Después se llevan a secar en un horno a 80 ° C por 300 min, así obteniendo un material muy fino y listo para la preparación de pastillas.

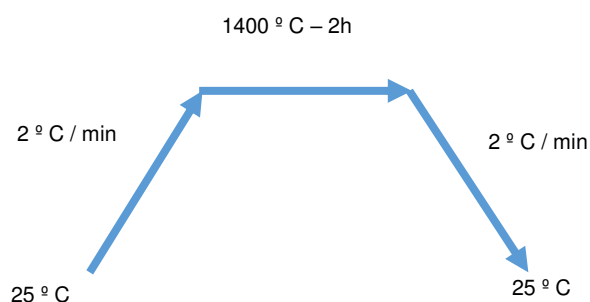




**Figura 2.15.** Procedimiento para la preparación de las pastillas.

En la preparación de las pastillas de polvo electrolito y cátodos, se utilizó una prensa hidrostática, en el cual se hicieron presiones desde 5 a 1 Ton variando el tiempo de prensado de 5 a 15 s, para el cual la presión óptima para las pastillas fue una presión de 1 Ton/cm<sup>2</sup> por 8 s repitiéndolo dos veces, se utilizó un equipo de prensa hidrostática SPECAC de 25 Ton, estas se colocaron un porta pastillas cilíndrico, distribuyendo el polvo en un rango de 0.5 a 0.6 g, en la figura 2.15 se demuestra el procedimiento de las pastillas.

La rampa y bajada de calentamiento fue con una velocidad de 2 °C ·min<sup>-1</sup> hasta llegar a la estabilidad de 1400 °C y mantenerse por 2 horas, para el caso las pastillas de cátodo la estabilización fue hasta 1000 °C por 2 horas (figura 2.16). Se utilizó un horno de la marca CARBOLITE HTF 1700.



**Figura 2.16.** Tratamiento térmico para las pastillas para su densificación.

La densidad aparente de los componentes en verde, se calculó a partir de las dimensiones geométricas de las muestras, suponiendo todas las muestras como un cilindro, así la densidad en verde fue calculada por la ecuación 2.23.

$$\rho_{\text{verde}} = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad 2.23$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio y  $h$  es su altura

Por otra parte la densidad teórica se ha calculado por medio de la ecuación 2.24 se ha estimado que la densidad teórica de los polvos calcinados.

$$\rho_t = \frac{Z \times M_M}{N \times V_{\text{celda unidad}}} \quad 2.24$$

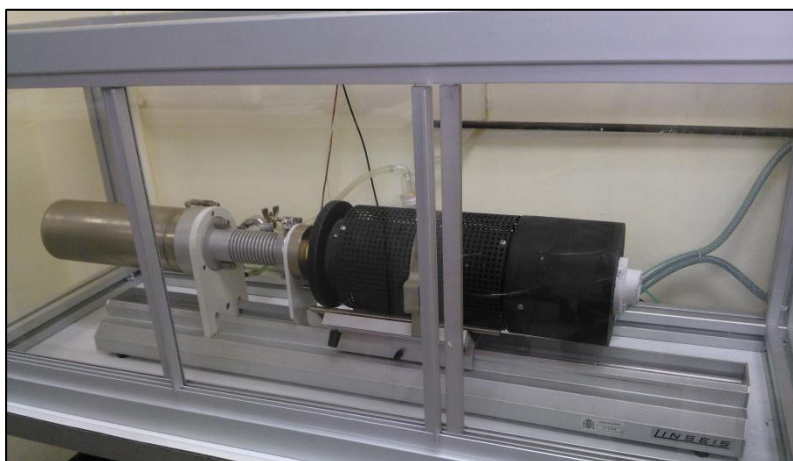
Donde  $Z$  número de unidades moleculares,  $N$  número de Avogadro,  $V$  volumen de la celdilla unidad, y  $M_M$  la masa molecular calculada según la ecuación 2.25.

$$M_M(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}) = M_{\text{Ce}} \times 0.9 + M_{\text{Gd}} \times 0.1 + M_{\text{O}} \times 1.95 \quad 2.25$$

Con el fin de conocer el porcentaje de densificación adecuada para los materiales electrolito (~95%) de las pastillas en verde, para obtener un material electrolito denso y con el mínimo de porosidades, este requisito importante de los materiales electrolitos para impedir la percolación de los gases.

## Dilatometría

Para el estudio de la compatibilidad termo-mecánica, las muestras sólidas, es necesario llevarlos a cabo a un régimen de temperatura en una atmosfera determinada, así la técnica de dilatometría es adecuada, para apreciar los fenómenos que se presentan en dichos materiales, tales como transiciones de fase, expansión térmica, cambios de volumen, en función de la temperatura. En nuestro caso el coeficiente de expansión térmica lineal (CET). Esta técnica es muy importante debido que los materiales electrolitos para celdas SOFC deben de presentar los mismos o similares coeficientes de expansión térmica para evitar fases secundarias en temperaturas de operación y atmosferas determinadas.

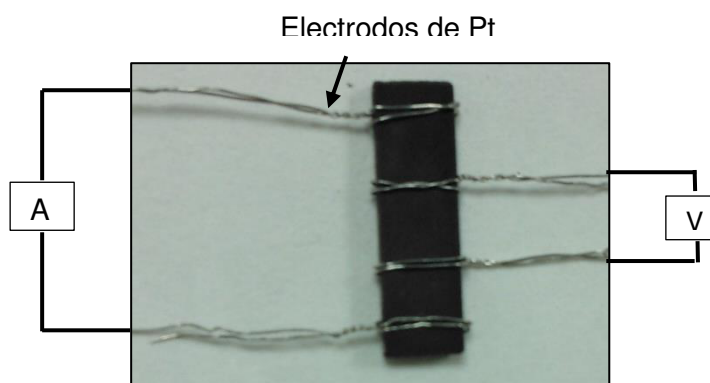


**Figura 2.17.** Equipo dilatómetro LINSEIS L75HS1550.

La preparación de las pastillas se describió en el apartado anterior, las pastillas (electrolito y cátodo) son sujetas por dos separadores de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor de alúmina con una presión constante donde son colocados en el interior de un horno tubular. El equipo dilatómetro utilizado es LINSEIS L75HS1550 (figura 2.17) con controlador de temperatura Thyristor L70/2172, Las pastillas densificadas tienen un espesor  $> 1$  mm se introdujeron en el dilatómetro y se calentó en aire como atmosfera en un rango de temperatura de 25 a 1000 ° C con un flujo de calor de 5 ° C / min.

### Conductividad eléctrica

Las muestras en polvo para la elaboración de las pastillas rectangulares de los cátodos, fueron con un peso de 1 g, distribuidas en un porta muestras rectangular, generándole una presión de 1 Ton/cm<sup>2</sup> por 15 s, para obtener una pastilla rectangular con medidas de largo 22.2 mm de ancho 6.53 mm y un espesor de 1.7 mm. Y así obtener una pastilla como en la que se muestra en la figura 2.18 antes de las pruebas de conductividad.

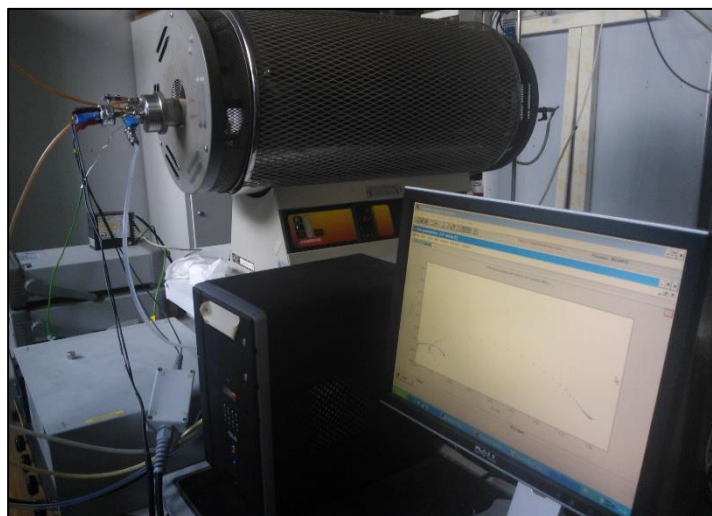


**Figura 2.18.** Pastilla catódica con configuración de 4 puntas para la conductividad eléctrica.

Para esto las muestras se llevaron a una densificación en un horno (CARBOLITE HTF 1700), para ser tratadas a 1000 °C por 2 h y fueron pulidas en toda la circunferencia. Para después llevar a cabo las mediciones por cuatro puntas. Las pastillas se colocaron en un horno tubular, en el cual la pastilla se conectó dos alambres de platino hacia la fuente de voltaje que se encuentra justo en medio de la pastilla, las otras dos puntas se conectaron en los bordes conectados hacia el suministro de corriente. Las medidas se realizaron en intervalos de temperatura a cada 50 °C en un rango de 500 hasta 850 °C en atmosfera de aire. La amplitud de corriente que se aplicó mediante un potencióstato-galvanostato fue de 50 mA a 1 A con un equipo AUTOLAB adaptado a un potencióstato PGSTAT30 y mediante un procesador se controla el analizador de frecuencia FRA2. El voltaje se recolectó en un multímetro Fluke 179 True RMS.

### Impedancia compleja

El equipo utilizado para determinar la impedancia electroquímica de las interfaces electrolito cátodo-platino, interface cátodo-electrolito fue un AUTOLAB con un potenciostato PGSTAT30 y un analizador de frecuencias FRA2 de Eco Chemie B.V. El equipo cuenta con un voltaje de salida de 100 V y una corriente máxima de 250 mA, se muestra en la figura 2.19.



**Figura 2.19.** Equipo de horno tubular para medición de espectroscopia de impedancia compleja.

### Conclusión

Ahora ya hemos descrito el método para el desarrollo del trabajo de investigación. Procedamos a su desarrollo.

## **2.4 Síntesis y caracterización del material electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) y cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ )**

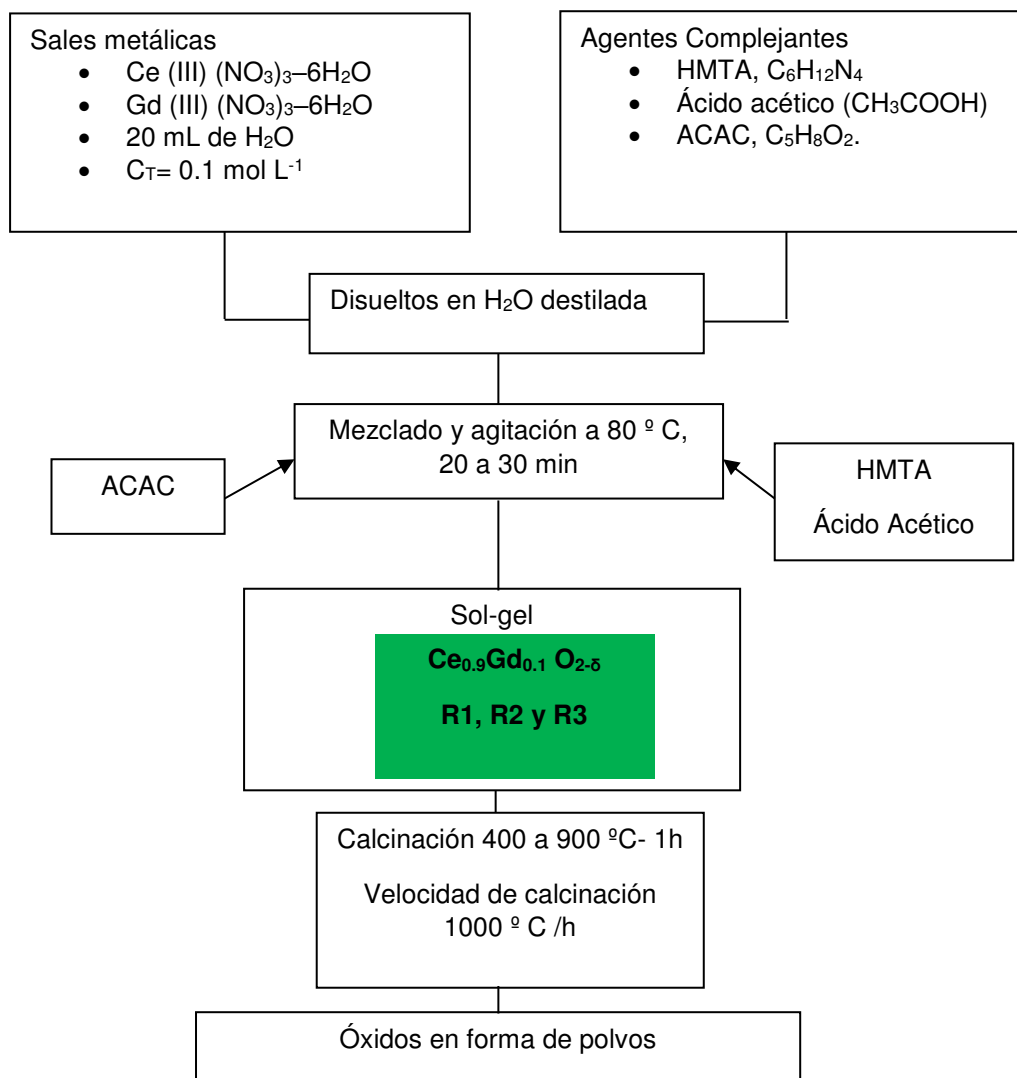
### **2.4.1 Síntesis y caracterización electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ )**

La síntesis de electrolito y cátodos fueron preparados por el método Pechini modificado utilizando la técnica Sol-Gel. Continuación se presenta como se llevó a cabo.

#### **Síntesis de material electrolito ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ )**

Las sales metálicas seleccionadas fueron Nitrato de cerio (III) hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9 %) en una cantidad de 9.77 gr y Nitrato gadolinio (III) hexahidratado de ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9 %) con una cantidad de 1.12 gr fueron disueltos en 20 mL de agua desionizada. La variación de concentración total de las sales metálicas es  $C_T = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y la relación de ACAC es tal relación molar HMTA/ACAC =1. La formación del agente complejante consta de hexametenetramina (HMTA,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) por una cantidad de 3.50 gr fue añadida en función al número de moles de sales totales metálicas, cabe aclarar que estas cantidades son para  $R=1$  ( $R=\text{HMTA}/C_T$ ), esto para ser disuelto en 100 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), y 2.56 mL de acetilacetona (ACAC,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), para obtener un complejo organico-polimerico en donde se contienen los cationes metálicos. La solución líquida del electrolito, se torna de color blanco a amarillo para después ser calcinados en aire, estos en un rango de temperatura de 400 a 900 °C durante 1 hora.

Ahora se presenta el diagrama de flujo para la preparación de los polvos electrolito, mismo que se utilizó para los cátodos, es reportado en la figura 2.24.



**Figura 2.20.** Diagrama de flujo de la preparación de los polvos electrolitos en rango de 400 a 900 °C durante 1 hora en atmósfera de aire.

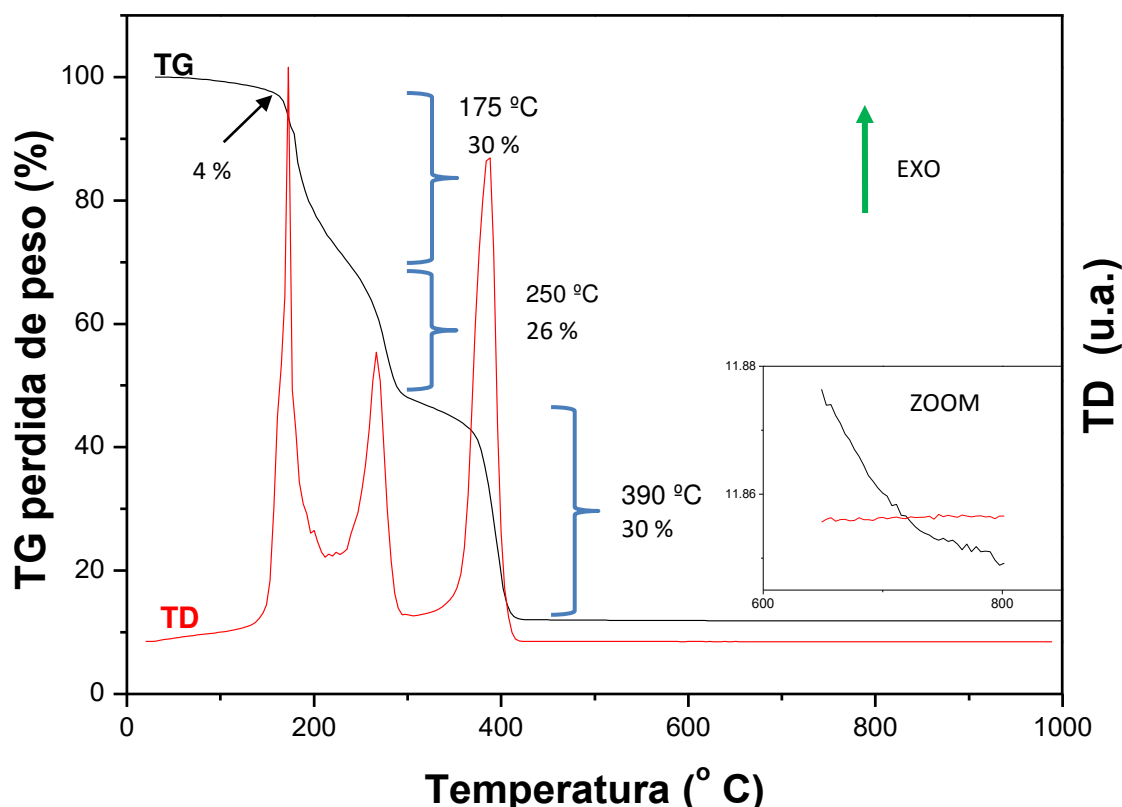
### Análisis térmico

Con el fin de obtener un perfil térmico, donde se estipulará las pérdidas de masas y reacción exotérmicas y endotérmicas de los diferentes polvos. Fue necesario hacer un análisis de Termogravimetría (ATG) y Termodiferencial (ATD). Las muestras que se sometieron fueron los polvos con la relación:

GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3 ( $\text{GDC-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) con una concentración de sales metálicas de  $C_T = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Las muestras en verde introdujeron en un porta muestra de alúmina, con una cantidad de masa entre 40 a 50 mg, así los ensayos fueron llevados en corriente de aire de  $50 \text{ ml. min}^{-1}$  en un rango de temperatura de 30 hasta  $1000^\circ \text{C}$  con una velocidad de flujo de calor de  $5^\circ \text{C min}^{-1}$ .

En la figura 2.20, se puede observar la descomposición de los materiales que se involucran en el método de síntesis. Para los tres casos, se presentan los mismos pasos. En cual se pone como ejemplo la resina GDC-R3 (como mayor cantidad de material orgánico), en donde en el primer paso, se presenta al inicio una pequeña pérdida del 4 %, asimismo una pérdida del 30 % alrededor de  $40$  a  $170^\circ \text{C}$ , involucrado a una pérdida de agua que se ha absorbido durante el análisis, en el segundo paso, sucede una pérdida del 26 % de masa en temperatura de  $250^\circ \text{C}$ , lo cual ya suceden pérdidas más drásticas de material orgánico, atribuyéndose a la descomposición del acetato, el último paso alrededor de  $390^\circ \text{C}$ , con un 30 %, también hay una drástica pérdida de material, en este último evento, los gases involucrados se debe a la presencia de la combustión de  $\text{CO}_2$  y al igual de eventos exotérmicos sucesivos durante la combustión. Se tiene como cantidad de material orgánico total un 90 %. En el zoom aplicado, se presenta una ligera pérdida de masa, atribuida a la formación de oxicarbonatos en el rango de  $650$  a  $800^\circ \text{C}$ . La total descomposición de la resina, se pudo establecer un tratamiento térmico y asegurar el material sin compuestos orgánicos. Los termogramas GDC-R1 y GDC-R2 se presentan en el anexo A.



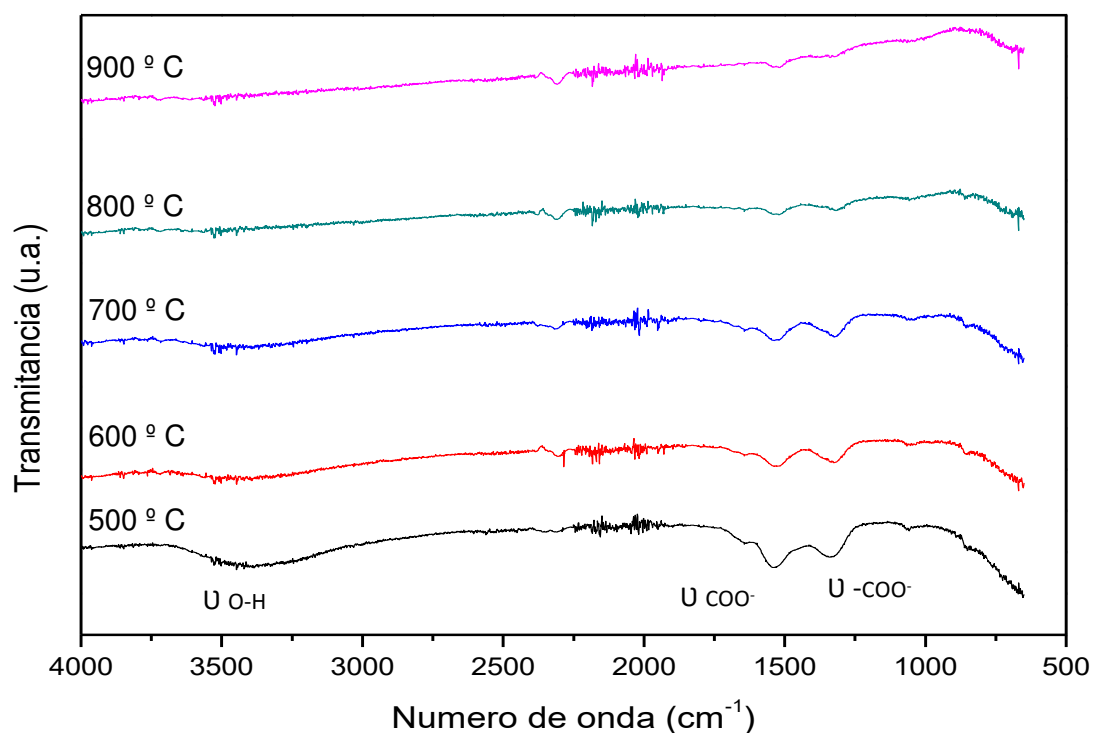


**Figura 2.21.** Análisis térmico TG-TD de la resina electrolito GDC-R3.

### Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La técnica de espectroscopia IR, es una técnica para la identificación de grupos funcionales en presencia en el material, para nuestro caso, el material  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  R3 (GDC-R3), el cual contiene mayor contenido orgánico, de acuerdo a su relación de agentes complejantes, en la figura 2.22, se presenta el espectro IR de este.

Los espectros IR, se llevaron a cabo en temperaturas de 500, 600, 700, 800 y 900 ° C. Donde se observa la presencia de grupos hidroxilos (O-H) en las vibraciones de bandas alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , seguido por otra banda cerca de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a grupos de sales carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) y otra banda característica a grupos carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ) en vibraciones alrededor de  $1330\text{ cm}^{-1}$ .

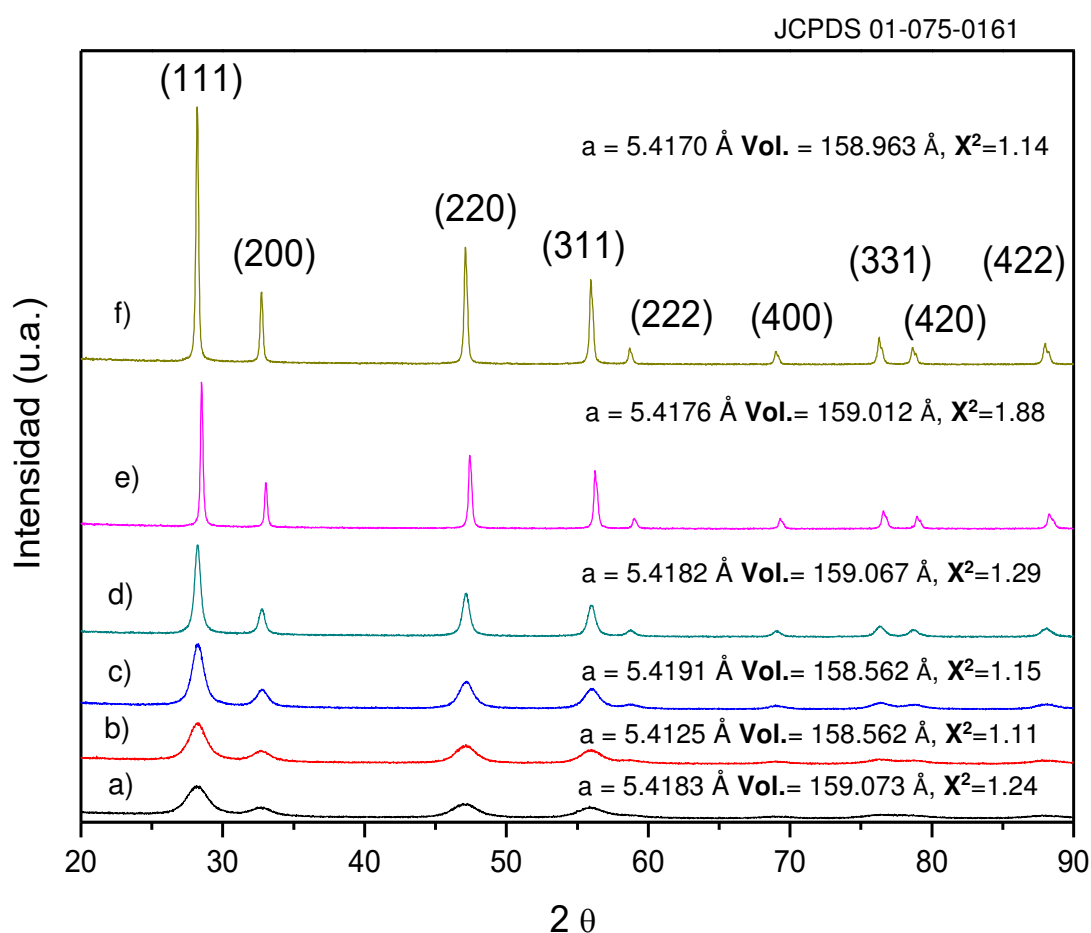


**Figura 2.22.** Espectro IR de los polvos GDC-R3 en diferentes temperaturas.

Estas bandas de vibraciones, se ven eliminadas conforme aumenta la temperatura de sinterización de los polvos y se aprecia como a una temperatura de 800 °C, la presencia es mínima, a 900 °C, se eliminan por completo. Siendo así una agregado a los análisis térmicos, donde la eliminación de compuestos orgánicos presentes, se ven eliminados en una temperatura alrededor de 900 °C. De acuerdo a estos resultados se determinar que no existe presencia de grupos funcionales presentes en los polvos. Asimismo, se determina que la temperatura de tratamiento final a utilizar será de 900 °C, suficiente para eliminar cualquier presencia de compuestos orgánicos y obtener la fase deseada.

## Difracción de Rayos X

La obtención de la fase, fue expuesta en evidencia de acuerdo de los resultados de los difractogramas de rayos X siendo esta, una estructura cubica tipo fluorita con grupo espacial Fm-3m con referencia a la ficha cristalográfica JCPDS 01-075-0161 (con parámetros de celda  $a = 5.1480$ ,  $b = 5.4180$ ,  $c = 5.1480$  Å;  $\alpha = 90^\circ$   $\beta = 90^\circ$   $\gamma = 90^\circ$ ), de acuerdo a un análisis cualitativo en banco de datos cristalográficos, como ejemplo para los polvos



GDC-R1 de la concentración de sales metálicas  $C_T = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 2.23.** Patrones de difracción del material GDC-R1, de estructura cubica del grupo espacial F m-3 m en diferentes temperaturas de síntesis a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C d) 700 °C, e) 800 °C y f) 900 °C.

Estos polvos fueron sometidos en un rango 400 a 900 °C de temperatura de síntesis. En la figura 2.23, se ilustran los difractogramas de los polvos, donde a partir de la temperatura de 400 °C, se empieza a formar picos de la fase, como presencia cristalinidad, sin embargo, también existe grupos funcionales que son presentados en la caracterización por infrarrojo. Estos picos característicos de la fase, es más ancho a 400 que a 900 °C, ya que conforme aumenta la temperatura de síntesis, los picos se convierten con un perfil más agudo, lo cual determina que el tamaño de cristal aumenta debido a la temperatura durante la formación de la fase, pues a 900 °C el tamaño de cristal es más grande que a 400 °C. De acuerdo al refinamiento por el método de Rietveld ( ver apartado 2.2.3) de los polvos en temperaturas de 400 y 900 °C, se pudo obtener los resultados de parámetros de red, chi cuadrada ( $\chi^2$ ) y volumen de la celda partiendo de la ficha cristalográfica en la que se indexaron. Por otro lado, no se encuentran fases secundarias, comprobando la obtención de la fase pura, asimismo se confirma con los datos de análisis térmico (ATG/TD) y espectroscopia IR, que no hay presencia de compuestos orgánicos a partir de la temperatura de síntesis de 800 °C.

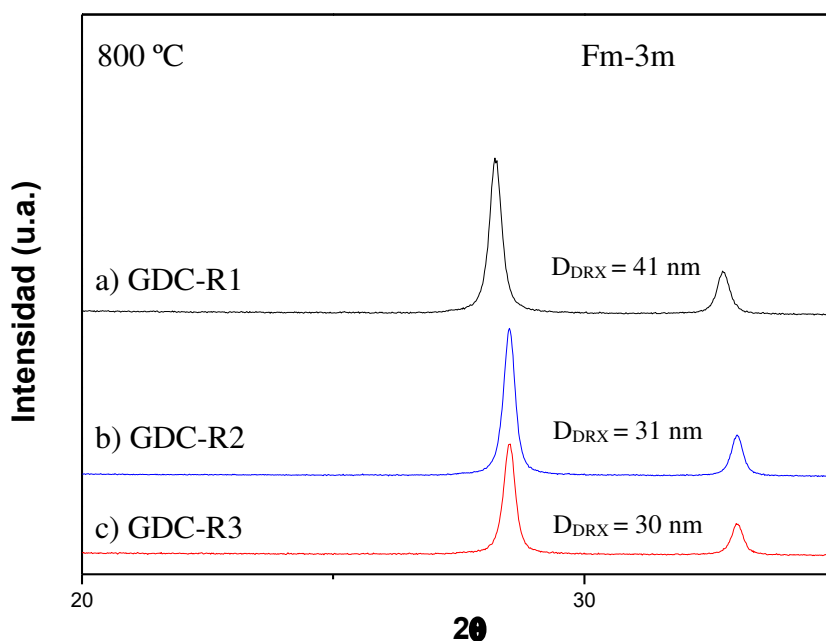
Para determinar el tamaño del cristalito, se puso en evidencia con la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D_{DRX} = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad 2.27$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\beta$  es la medida de semi-anchura del pico más intenso del plano (111),  $\theta$  es el ángulo de la máxima intensidad del pico en radianes,  $K$  es una constante de Scherrer tomando el valor de 0.9.

De acuerdo a la ecuación 2.27 se determinó el tamaño de cristalito, en el cual se determinó en una temperatura de 800 °C, 41, 31, 30 nm, para los polvos GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3. Esta diferencia se puede deber que entre más orgánicos o mayor relación de agentes complejantes menor el tamaño de

cristal. Para el material GDC-R1 presenta mayor tamaño de cristalito que GDC-R2 y R3, por lo cual se considera que se generó mayor deformación en la estructura debido a la incorporación de los cationes  $Gd^{+3}$ . En la figura 2.24 se demuestran los diferentes difractogramas de los polvos GDC-R1, R2 y R3 a 800 °C. Con lo cual presenta el tamaño de cristal.



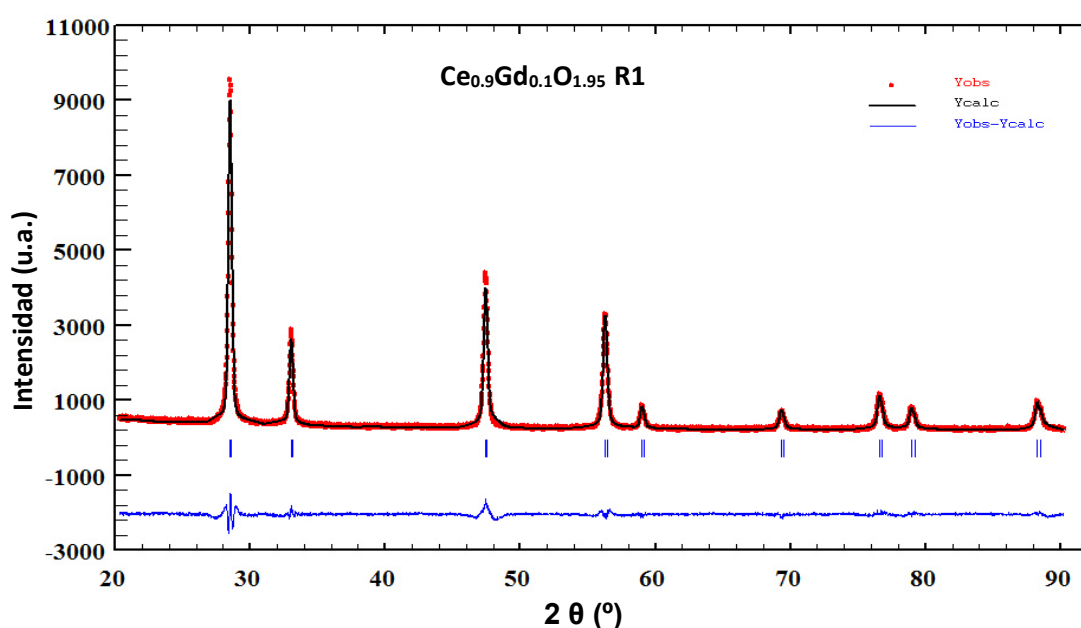
**Figura 2.24.** Difractogramas de los polvos a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 a 800 °C y tamaños de cristal de acuerdo a la relación de agentes complejantes (R).

En el cual para una temperatura de 400 °C, la presencia de la fase tiene un tamaño de cristalito de 15 nm, mucho menor que los demás polvos a 800°C, esto puede ser a que no existe una gran incorporación del dopaje Gd, así se ve afectado por la temperatura, que entre más aumente, se genera mayor solubilidad de cationes.

Para determinar el parámetro " $\beta$ ", se utilizó el programa FULLPROF, indexando los difractogramas de las diferentes temperaturas de síntesis.

### Determinación del parámetro de red en función de la temperatura (método por refinamiento Rietveld)

Los análisis de refinamiento fueron de gran ayuda para conocer más a detalle los parámetros estructurales. El ajuste se realizó usando el programa FullProf. En la figura 2.25 se ilustran el refinamiento para la muestra GDC-R1, esta muestra seleccionada como fase pura, en temperatura de síntesis de 800 °C establecida anteriormente.



**Figura 2.25.** Refinamiento de la muestra GDC-R1 a temperatura 800 °C.

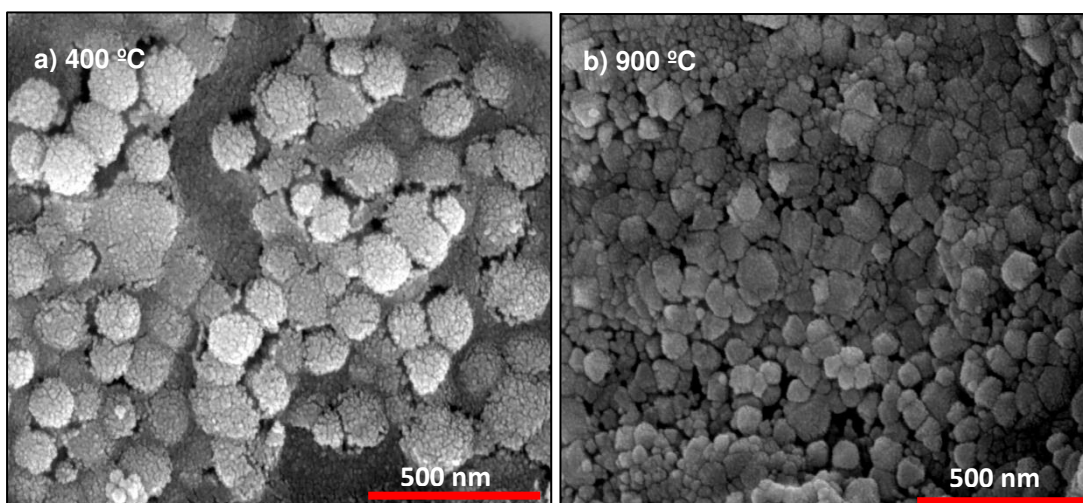
De acuerdo al refinamiento realizado a las diferentes DRX, se obtuvo un valor de Chi-cuadrada ( $\chi^2 = 1.57$ ) como un parámetro de refinamiento relevante, en el cual presente un adecuado valor de ajuste en el parámetro de refinamiento. Asimismo las posiciones atómicas del material GDC de acuerdo a la ficha cristalográfica internacional [60] donde se estipulan de manera fijas, en el cual para el refinamiento que se obtuvo no se presentaron cambios.

**Tabla 3.** Posiciones atómicas fijas del material GDC.

Posiciones atómicas	X	Y	Z	Ocupancias
Gd	0	0	0	0.1
Ce	0	0	0	0.9
O	0.25	0.25	0.25	1.9

### Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

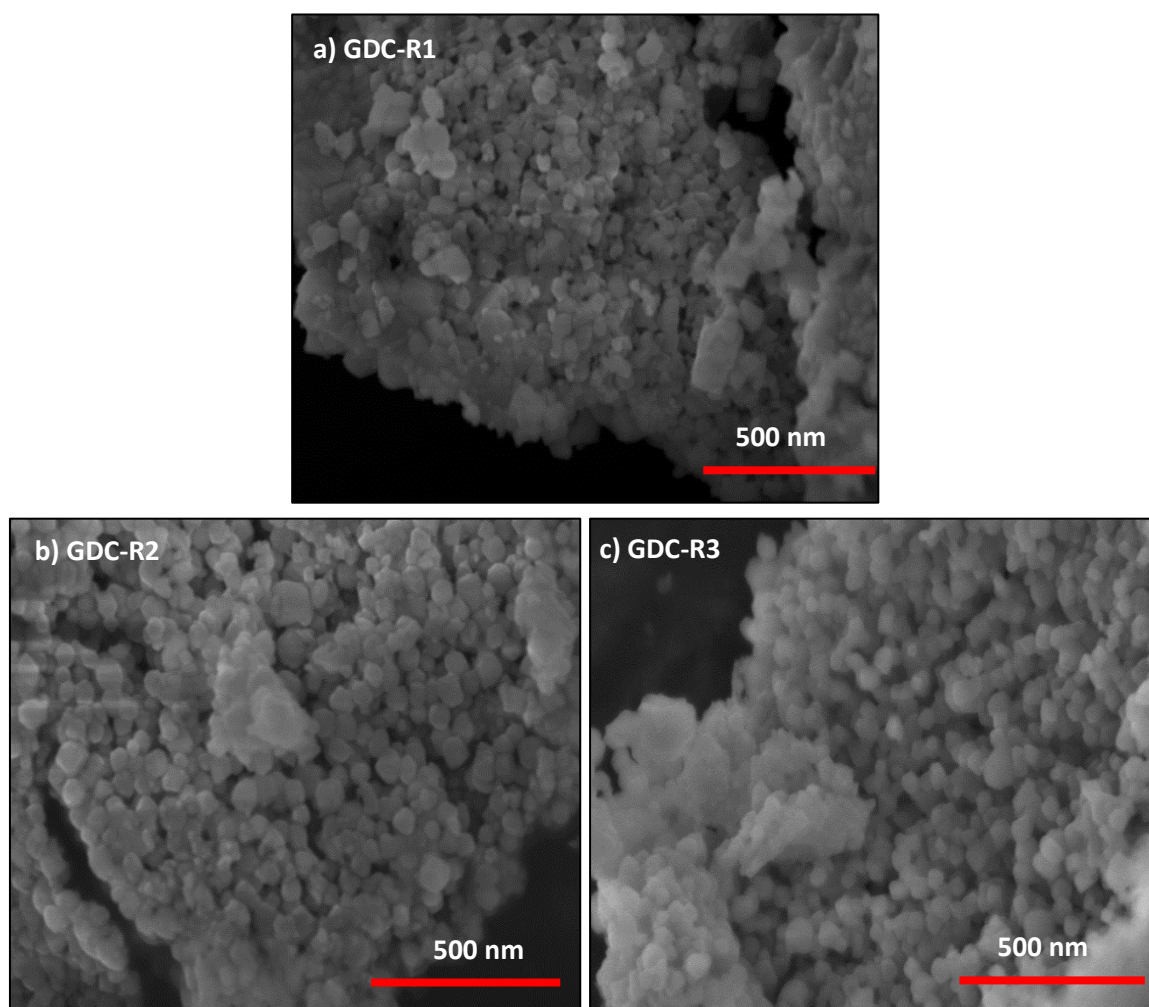
Al fin de obtener un análisis microestructural de los polvos ya sinterizados previamente, se utilizó un análisis por microscopia electrónica de barrido, ideal para presentar la distribución de los polvos y obtener micrografías para determinar el tamaño de grano de los mismos. En la figura 2.26, se presentan la comparación de los polvos sinterizados a 400 °C y 900 °C para GDC-R3, como material con mayor contenido de material orgánico, de acuerdo a su relación de agentes complejantes.



**Figura 2.26.** Micrografías del material GDC-R3 sinterizado a 400 °C y 900 °C, comparando su progreso de eliminación de material orgánico.

Se puede observar que para la temperatura de 400 °C, existe la presencia de algunos orificios que se encuentran aleatoriamente, esto debido a que se está generando la porosidad debida a la combustión de los orgánicos debido a su quema, por otro lado para los polvos a 900 °C, encontramos una distribución de granos, y sin existencia de material orgánico, con cristalinidad presente en el material. Para un estudio sobre el tamaño de grano de los polvos, de acuerdo a la relación de agentes complejantes, se puso en evidencia para los polvos GDC-R1, R2 y R3 en su temperatura de síntesis de 800 °C.

En la figura 2.27, se exhiben las micrografías de los polvos GDC-R1, R2 y R3 sinterizados a 800 °C.



**Figura 2.27.** Micrografías SEM correspondientes de los polvos a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 calcinados a 800 °C.



Se puede apreciar en los tres polvos, exhiben regiones de aglomeraciones débiles de cristales, estos aglomerados tienden aumentarse debido a una temperatura de sinterización. Así se pudo obtener mediciones de tamaños de granos en los tres polvos, se determinó el tamaño promedio de grano para los tres compuestos, siendo estos 34 nm, 38 nm y 35 nm para GDC-R1, R2 y R3, respectivamente. Estas mediciones indican una relación con los medidos anteriormente de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

### Granulometría y superficie específica

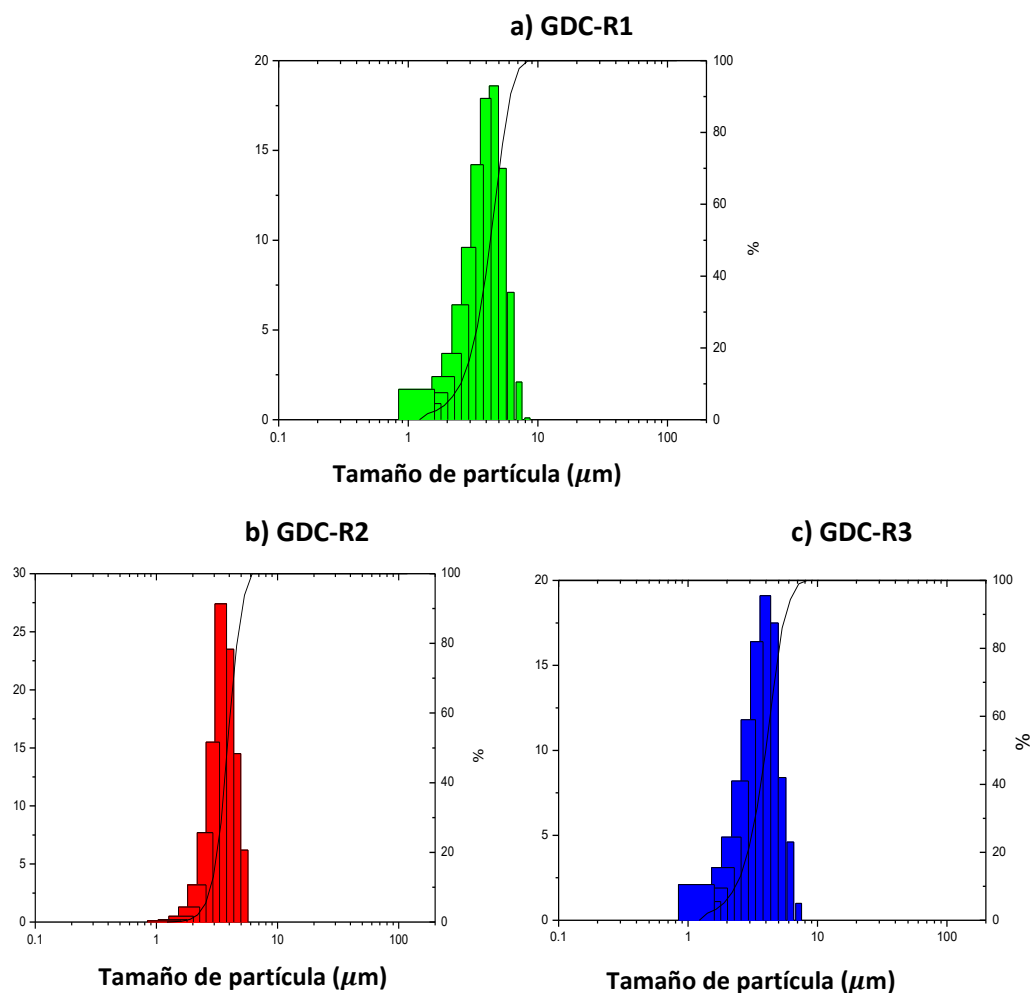
En la figura 2.28, se presentan la distribución de la partícula para muestras GDC-R1, R2 y R3. Asimismo los resultados se resumen en la tabla 4, en el cual se obtenido de granulometría fueron 3.72  $\mu\text{m}$ , 3.19  $\mu\text{m}$ , y 3.44  $\mu\text{m}$  para GDC-R1, R2 y R3, se puede observar que habido un aumento de tamaño, no es en sí al tamaño de partícula, si no que existe aglomeraciones y esto hace que aumenten considerablemente.

**Tabla 4.** Tamaño de partícula y superficie específica de los polvos GDC R1, R2 y R3.

Muestra	Temperatura	Tamaño de partícula (Cloutler) d50 ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
GDC R1	800 °C-60 min	3.72	6.42
GDC R2	800 °C-60 min	3.19	15.19
GDC R3	800 °C-60 min	3.44	15.94

Para el caso de los polvos electrolitos, GDC-R2 presenta una superficie específica mayor para que GDC-R1 y GDC-R3, R.O. Fuentes [30] reporta una área superficial 57.3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , previamente llevados a un proceso de trituración con molino de bolas con una velocidad 400 rpm mucho mayor a lo reportado,

pero no reporta cuanto tiempo, se estima para los polvos GDC-R2 y GDC-R3 presenten una buena compactación.

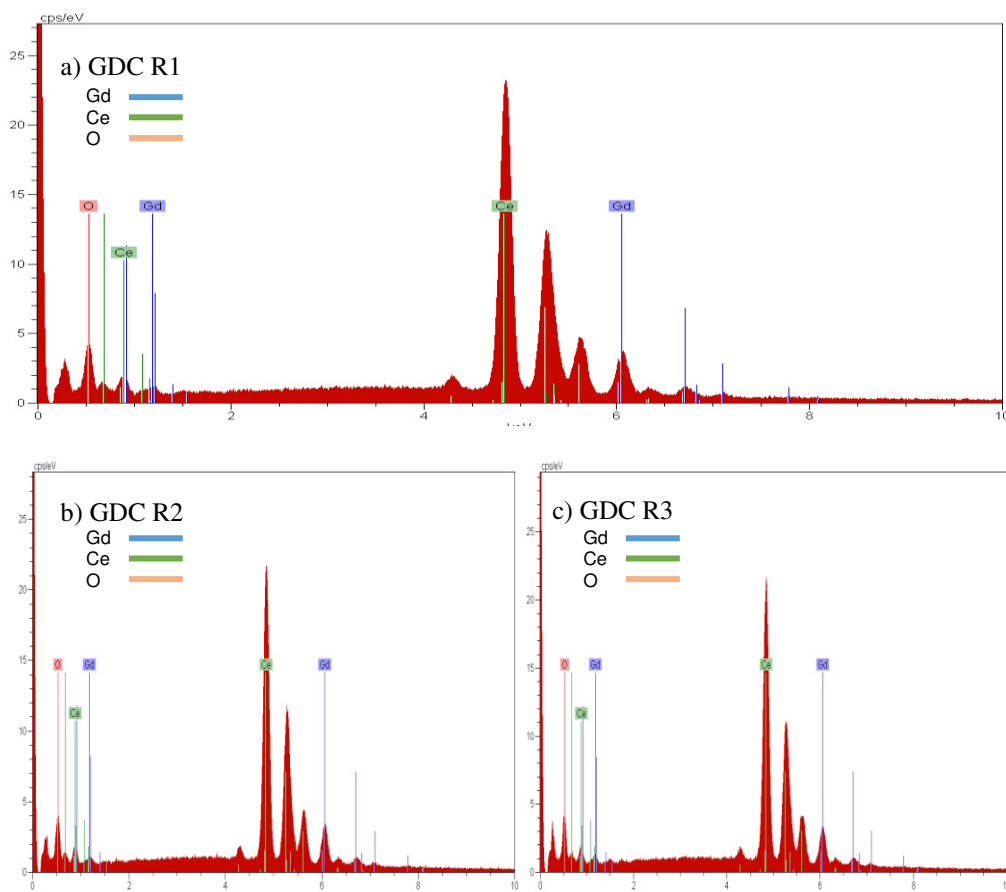


**Figura 2.28.** Distribución de tamaño de partícula de los polvos calcinados a 800 °C, a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3.

El hecho que existan aglomeraciones en los polvos, permite observar su tendencia a obtener una buena densificación del material y un tamaño de grano pequeño, sin embargo, el tener tamaños de granos grandes se ve perjudicado las propiedades mecánicas, un inconveniente en los materiales electrolitos para celdas SOFC. Para las mediciones del tamaño de grano se utilizó el software JMicroVision 1.2.2 [61].

## Composición química

La composición química de los compuestos se muestra en la figura 2.29 se han realizado en un equipo EDAX Hitachi S920, para corroborar la composición química experimental y teórica que presentan los polvos electrolitos.



**Figura 2.29.** Composición química teórica y experimental de los polvos electrolitos (resultado por EDAX de cada polvo).

**Tabla 5.** Análisis de la composición química EDAX de los polvos electrolito de R 1 a 3

Muestra	R	Ce % Peso teo	Gd % Peso teo	O % Peso teo	Ce % Peso exp	Gd % Peso exp	O % Peso exp
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	1	0.9	0.1	1.95	0.91	0.09	2
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	2	0.9	0.1	1.95	<b>0.9</b>	<b>0.1</b>	2.2
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	3	0.9	0.1	1.95	0.91	0.1	2.3

Para los diferentes materiales electrolitos sintetizados a 800 °C, presentan cantidades teóricas semejantes a los valores experimentales. En el análisis de composición química se presentan otras intensidades que se les atribuyen a la presencia de carbono, este debido al recubrimiento de los polvos para mejorar su imagen y Silicio debido a impurezas por los tratamientos térmicos.

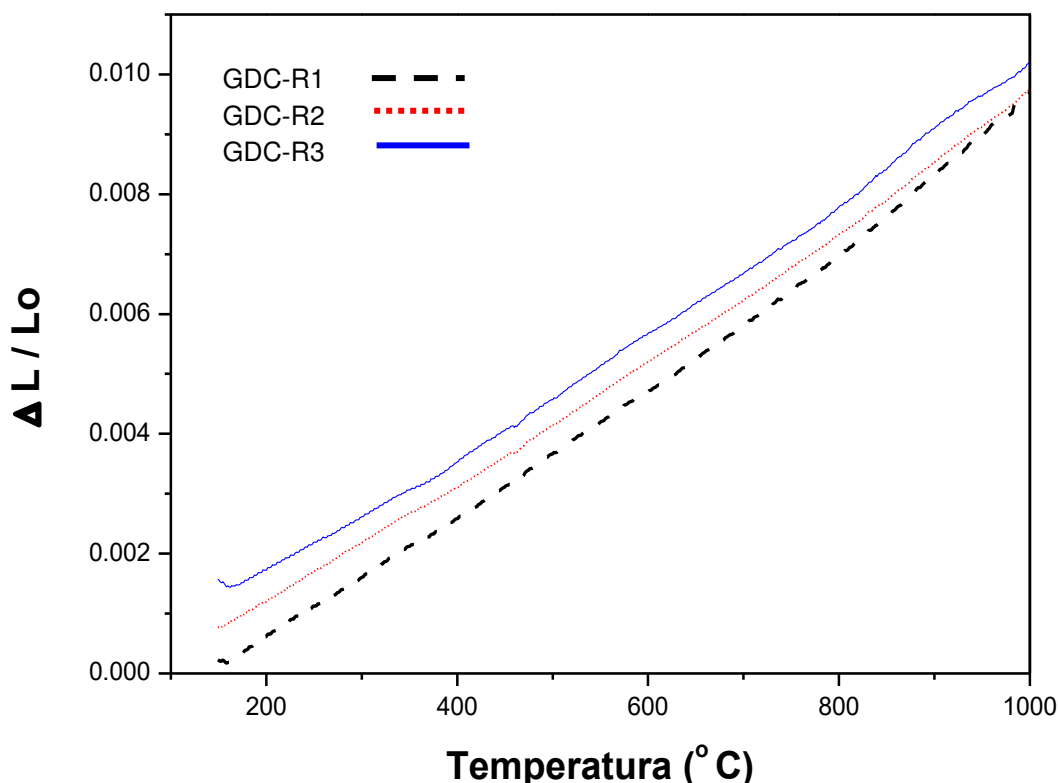
### Dilatometría

Otro factor importante para un buen funcionamiento en la interface cátodo/ electrolito es su compatibilidad termo-mecánica, debido a que altas temperaturas pueden presentar reacciones interfaciales, al igual que reacciones químicas y afectar la durabilidad de la celda. El coeficiente de expansión térmica (CET) es ideal para la medición del cambio de longitud de los enlaces atómicos de los materiales. En la figura 2.30, se presentan los CET para los materiales GDCR1, R2 y R3 en un rango de temperatura de 150 a 1000 °C.

Los valores obtenidos de acuerdo al análisis CET, se presenta en la tabla 6, se presentan los valores en intervalos de temperatura de 150 a 600 °C, 150 a 800 °C y 150 a 1000 °C para determinar su comportamiento en estos rangos.

**Tabla 6.** Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica (CET) para electrolito Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC) y de acuerdo a su R.

Muestra	R	CET 150-600 °C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	CET 150-800 °C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	CET 150-1000 °C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
GDC	1	10.2	10.5	11.1
GDC	2	13.4	13.8	14.3
GDC	3	10.5	10.9	11.5



**Figura 2.30.** CET de las muestras GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3 en un rango desde 150 a 1000 °C en atmosfera de aire.

Se puede notar que para en cada intervalo no se presentan grandes cambios en los valores, pero estos valores si aumentan conforme se incrementa la temperatura. De acuerdo a lo reportado por T. Guo [39] determina un CET de  $13.08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para la muestra  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , este resultado similar al obtenido en este trabajo comparándolo con el material GDC-R2, de igual manera Corbel y col. [62] reporta un CET de  $11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , también similar a lo reportado para R1 y R3. Se encontró que el CET disminuye para R1 y R3 lo cual esto nos determina que si hay un efecto variando la relación de agentes complejantes, cabe mencionar que todos los polvos fueron sinterizados a 1400 °C por 2h. Los valores de CET no tienen que ser tan elevados comparándolos con los que se obtengan de los materiales catódicos ya propuestos en este trabajo, con el fin de evitar un mal funcionamiento mecánico y presentarse alguna fractura de los materiales.

### 2.4.2 Síntesis y caracterización de los cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La sinterización de los materiales cátodos fue de la misma manera que de los electrolitos, los cátodos han sido propuestos para su estudio en la elaboración de las celdas simétricas. A continuación se pone en evidencia la síntesis y caracterización.

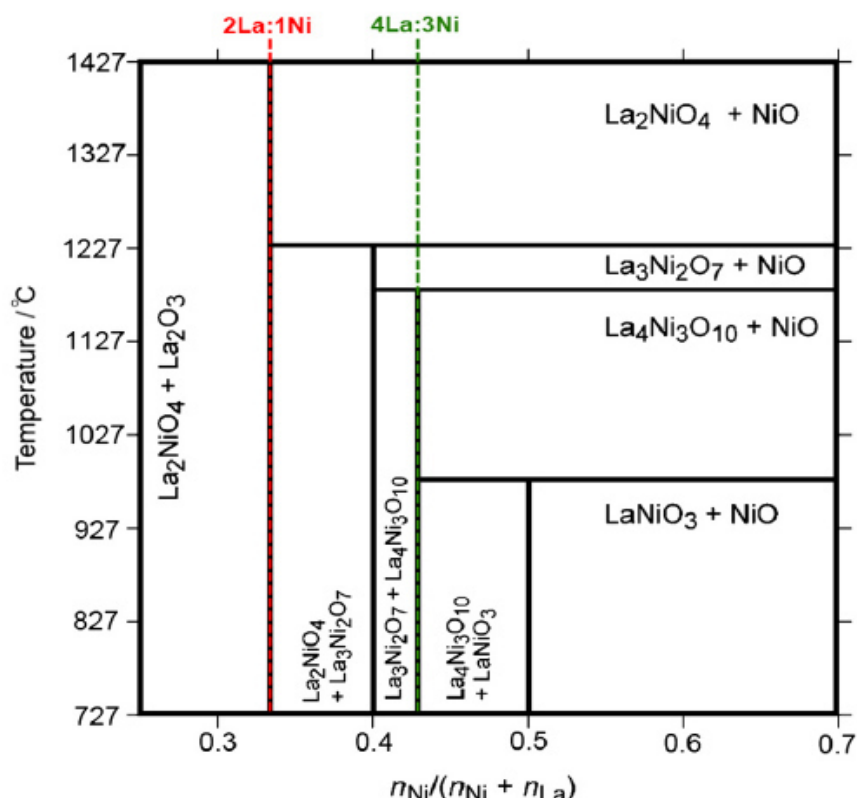
#### Síntesis del materiales cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Para la síntesis de los cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , las sales catódicas fueron  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{Ni}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%), y para el cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  solo varió  $\text{Nd}(\text{III})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) las cuales se disolvieron en 20 mL de agua destilada. Por ejemplo para el cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  las cantidades fueron para  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) es 19.49 gr  $\text{Ni}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) con una cantidad de 6.54 gr, asimismo para la formación de los agentes complejantes, HMTA en una cantidad de 28.39 gr, ACAC con 20.80 mL y con 100 mL de ácido acético, estas cantidades para  $R=3$ . Cabe mencionar que la metodología que se presentó en el apartado 2.4.1 para el electrolito, se llevó a cabo para la síntesis de los cátodos.

Antes de la homogenización de esta solución se precalentó con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y la solución fue mantenida de 20 a 30 min con movimiento magnético con una velocidad de 500 rpm para eliminar el exceso de agua [63, 64]. Durante este tiempo el color de la solución líquida se torna de color verde a café oscuro para después ser calcinados en aire a  $1000^\circ\text{C}$  durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de  $1000^\circ\text{C/h}$ , con el fin de obtener una estructura óxidos bien determinada.

Ambos polvos electrolitos y cátodos después de su síntesis fueron triturados en etanol en un molino planetario durante 240 min con una velocidad de 350 rpm. Las bolas de con el cual fueron molidos fueron de circonio con un diámetro de 10 mm. Para secar los polvos se calentaron en un horno a  $80^\circ\text{C}$  por 2 horas.

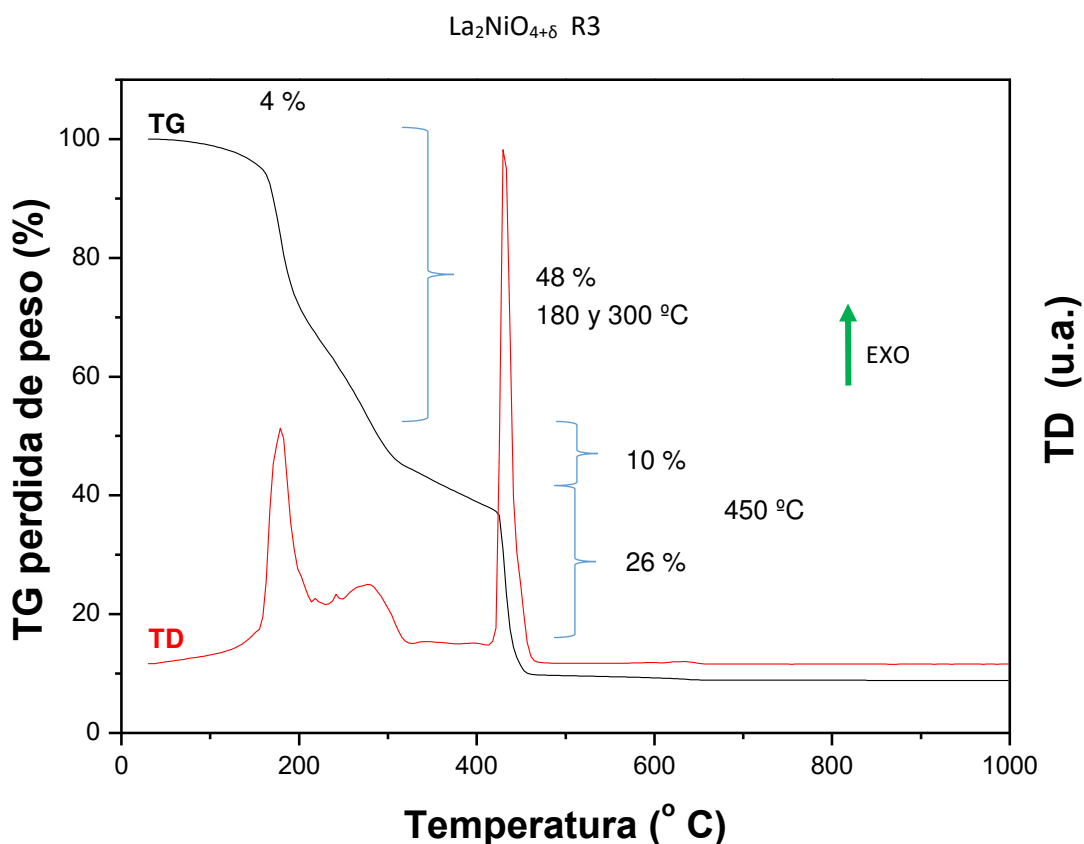
De acuerdo al diagrama de fases La-Ni-O, en lo reportado por M. Zinkevich et al [65] nos muestra que pueden surgir fases secundarias a una mayor temperatura de 1000 °C con la relación de las concentraciones de La y Ni, asimismo contemplado por J.S. Skinner [43]. Por lo cual para la síntesis de los cátodos se definió la temperatura de síntesis de 1000 °C para evitar cambios de fases que se acerquen a regiones que se descompongan en NiO. En la figura 2.35 se ilustra el diagrama de fases.



**Figura 2.31.** Diagrama de fases La-Ni-O reportado por M. Zinkevich.

### Análisis Térmico

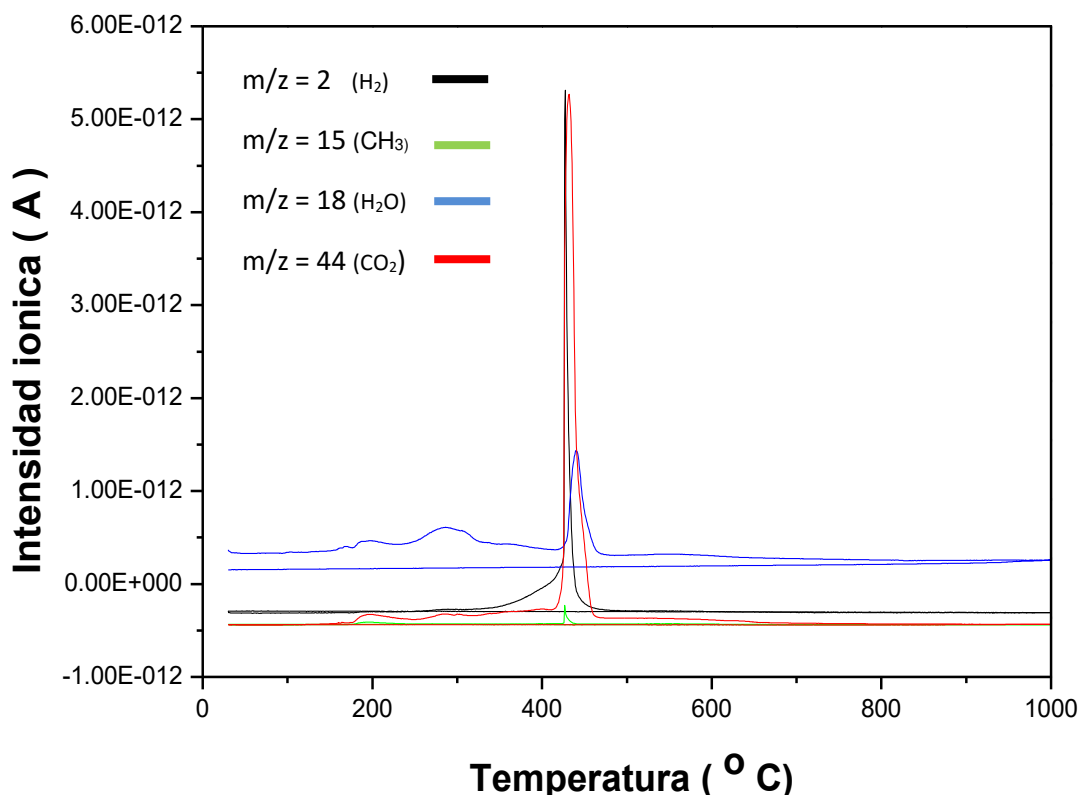
Para el complemento de los sistemas de celdas simétricas se caracterizó materiales cátodos para la comprobación de las pérdidas de los compuestos orgánicos. En este caso se determinaron para los materiales cátodos propuestos  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  la temperatura de sinterización a partir del análisis termogravimétrico. En la figura 2.32, se muestran las curvas termogravimétricas del cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .



**Figura 2.32.** Análisis térmico TG-TD de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

En la figura 2.32, se presenta el cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  como ejemplo de los tres cátodos, así entonces se apreciar una pérdida de masa mayor a partir de 450 °C, asimismo eventos sucesivos de reacciones exotérmicas debido a la liberación de la materia orgánica, en el cual se perdió un 88 % de material orgánico, de manera similar a los eventos que sucedieron en los polvos electrolitos, por el hecho que se sintetizó por el mismo método y la variación de agentes complejantes, por otro lado en la publicación por Fontaine et al [64] reporta la presencia de oxicarbonatos alrededor de 700 °C, debido a esto reporta a 1000 °C la obtención de la fase para el cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , de acuerdo a lo publicado por Fontaine, la temperatura de síntesis para los cátodos de este trabajo se estableció la temperatura de 1000 °C, en cuanto a los cátodos  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  y  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  suceden las mismas pérdidas y se reportan en el anexo A.



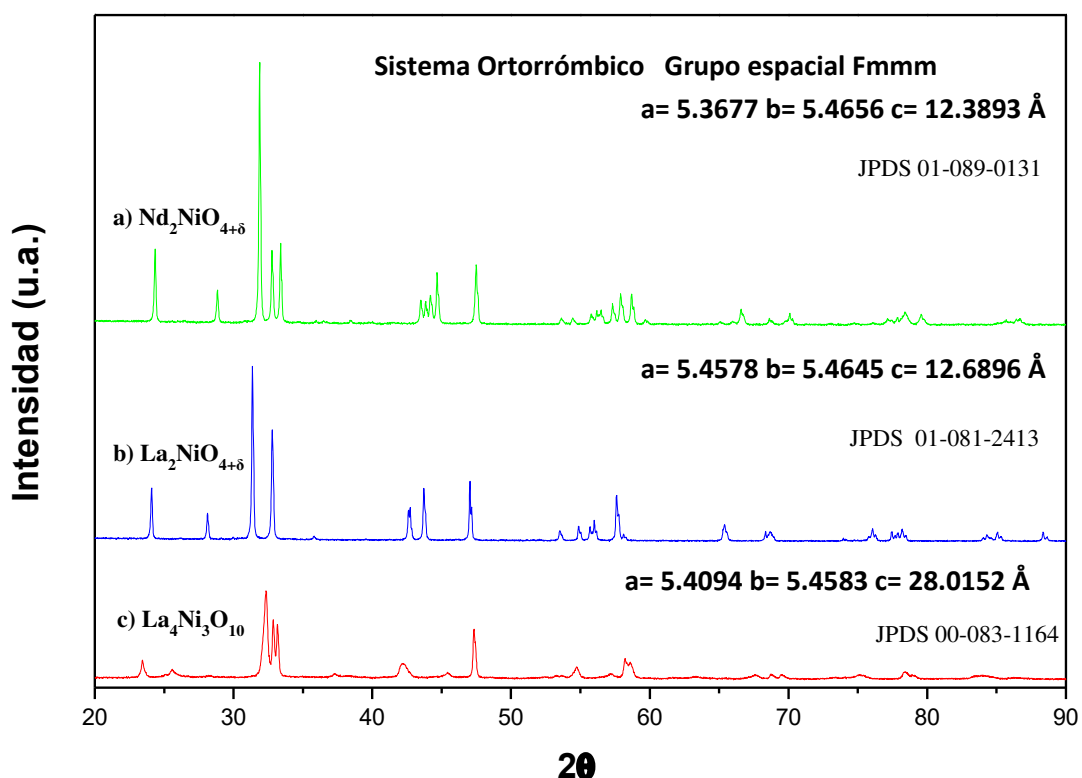


**Figura 2.33.** Espectroscopia de masas para el material  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en aire estanco.

Para demostrar la liberación de los gases que envuelven durante la combustión de los materiales orgánicos determinaron de acuerdo a los resultados de espectroscopia de masas (EM). En la figura 2.33, se presenta las reacciones de descomposición de los orgánicos, en donde a 200, 250 y 430 °C se asigna a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , para la temperatura alrededor de 430 °C se envuelve una mayor liberación de gases asignados como:  $m/z=2$  ( $\text{H}_2$ ),  $m/z=15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $m/z=18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y  $m/z=44$  ( $\text{CO}_2$ ), asimismo se observa la combustión de los residuos orgánicos de las muestras entre las más importantes dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) y  $\text{H}_2$  ( $m/z=2$ ), resultados similares fueron puestos en evidencia en lo publicado por A. Arabaa [34] y Tadashi A. [66].

### Difracción de rayos X

La caracterización estructural de los polvos catódicos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  calcinados a 1000 °C por 2 h fue puesta en evidencia su fase perovskita, asimismo no se presentan fases secundarias, con lo cual se confirman las fases, por otro lado, de acuerdo a un banco de datos de difracciones se hace referencia a las fichas cristalográficas estipuladas en la figura 2.34.

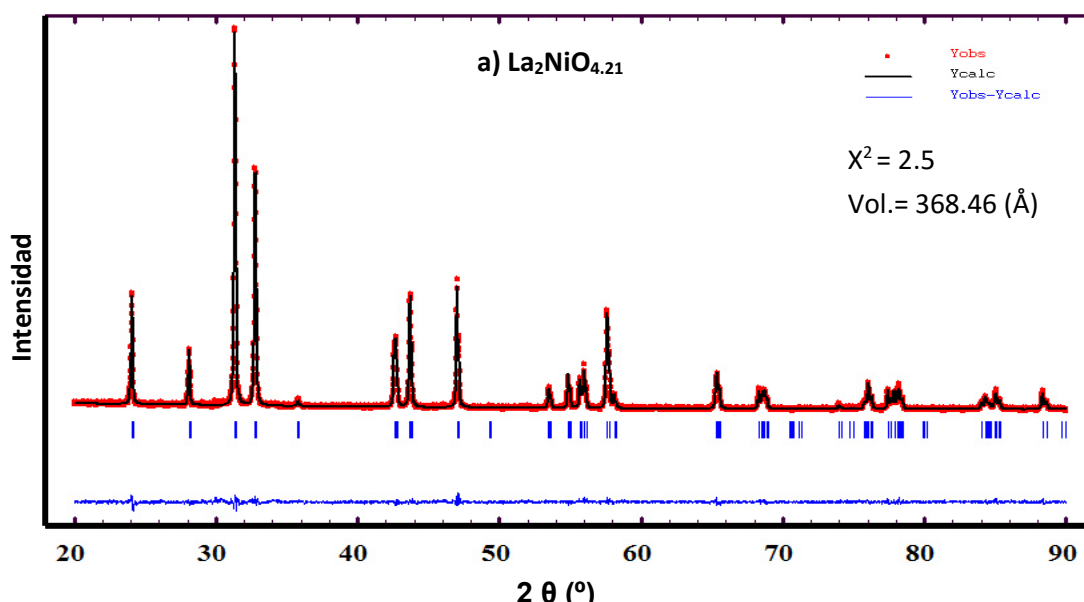


**Figura 2.34.** Difractogramas de rayos x de los polvos de cátodo a)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  b)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  c)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ .

El análisis estructural de los materiales cátodos se determinó con el auxilio del programa de difracción EVA, las referencias JPDS 01-089-0131, 01-081-2413 y 00-083-1164 para el material Nd2, La2 y La4 respectivamente, la cuales presenta cristalinidad en el sistema ortorrómbico en el grupo espacial Fmmm para los tres polvos catódicos (figura 2.34).

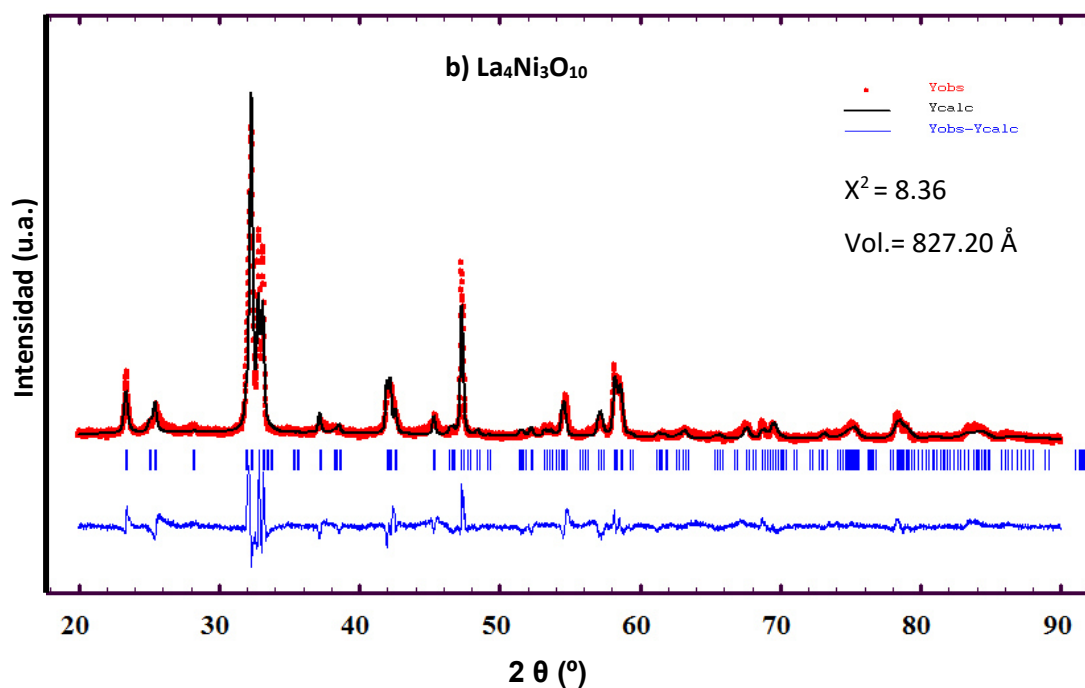
### Determinación del parámetro de red en función de la temperatura (método por refinamiento Rietveld)

El ajuste de los parámetros de los diferentes difractogramas fue llevado a cabo a un refinamiento Rietveld para la complementación de los datos de los difractogramas, en el cual se utilizó el programa FullProf. Los tres materiales cátodos La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni, y Nd<sub>2</sub>Ni fueron indexados para su refinamiento de acuerdo a sus fichas JPDS (ver figura 2.34). En la figura 2.36 se muestran los difractogramas de los refinamientos. Se emplea por la posición atómica de las referencias para La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni, respectivamente.



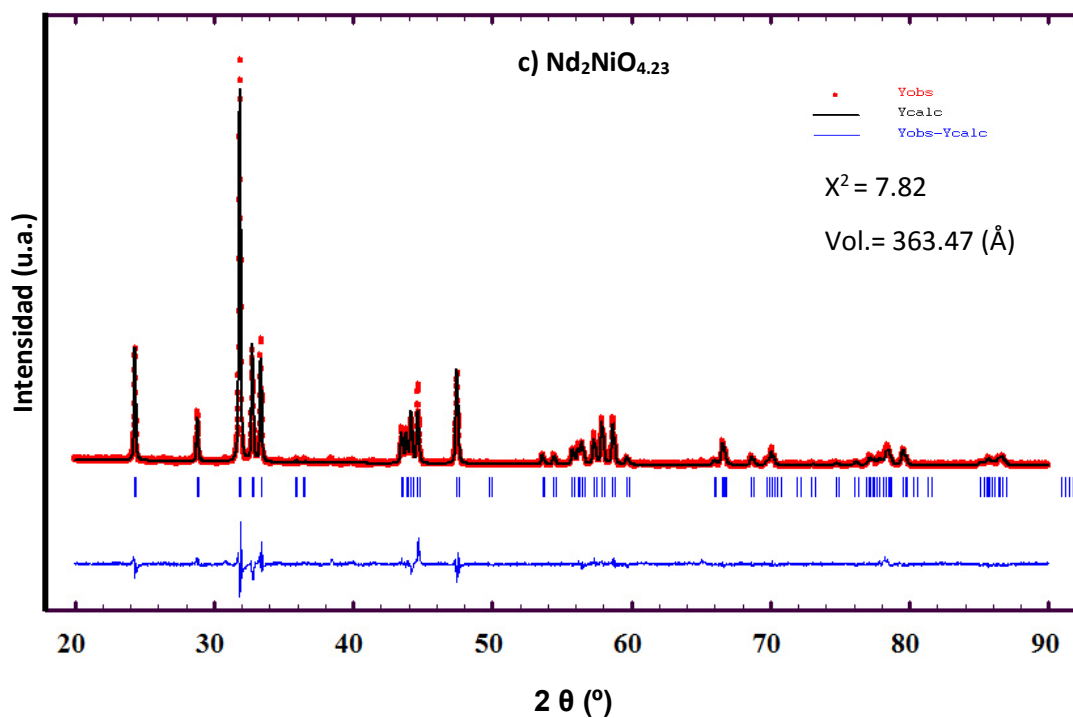
**Tabla 7.** Posiciones atómicas de La, Ni y O en el cátodo La<sub>2</sub>NiO<sub>4.21</sub> (grupo espacial *Fmmm*).

Átomos	X	Y	Z
La(1)	0	0	0.36
Ni(1)	0	0	0
O(1)	0.25	0.25	0
O(2)	0	0	0.17
O(3)	0.25	0.25	0.23
O(4)	0.06	0.07	0.17



**Tabla 8.** Posiciones atómicas de La, Ni y O en el cátodo  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (grupo espacial  $Fmmm$ ).

Átomos	X	Y	Z
La(1)	0	0	0.43
La(2)	0	0	0.30
Ni(1)	0	0	0
Ni(2)	0	0	0.13
O(1)	0.25	0.25	0
O(2)	0	0	0.04
O(3)	0.25	0.25	0.11
O(4)	0	0	0.20



**Figura 2.35.** Refinamientos de los difractogramas a)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$ , b)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y c)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.23}$ .

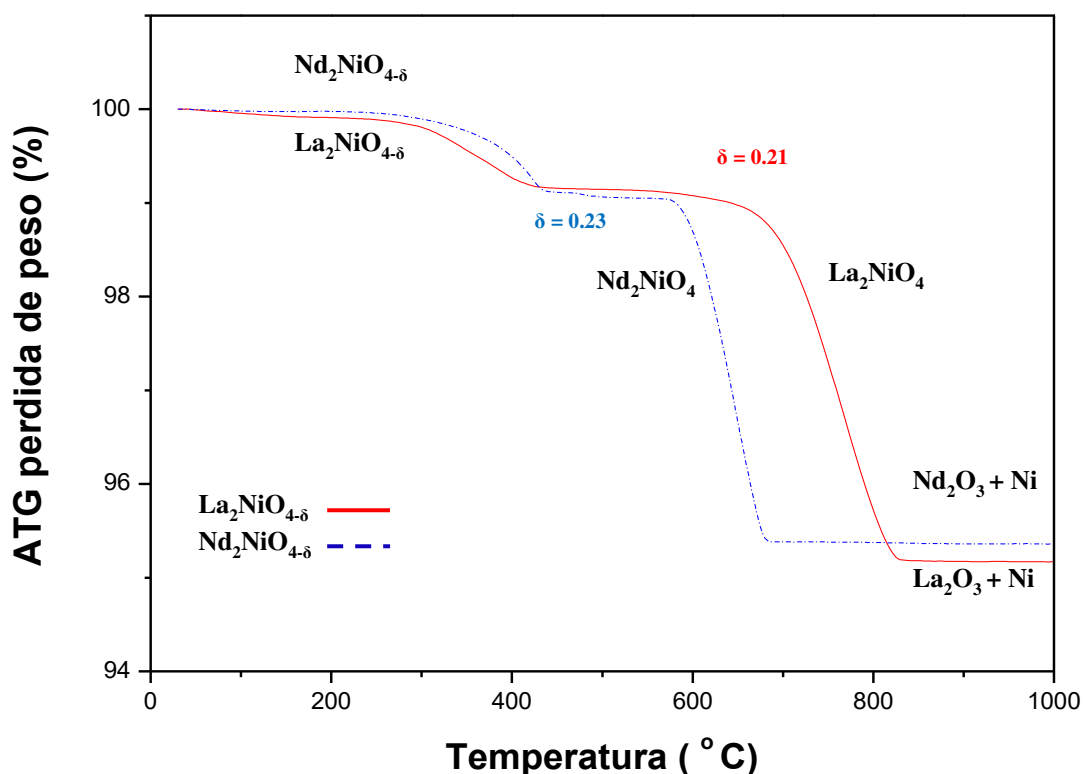
**Tabla 9.** Posiciones atómicas de Nd, Ni y O en el cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.23}$  (grupo espacial  $Fmmm$ )

Átomos	X	Y	Z
La(1)	0	0	0.36
Ni(1)	0	0	0
O(1)	0.25	0.25	0
O(2)	0	0	1.44
O(3)	0.25	0.25	0.25
O(4)	0.16335	0.16	0.20

Estos refinamientos presentaron fases puras, reteniendo sus estructuras, asimismo se obtuvieron parámetros como el ajuste de bondad o chi cuadrada, volumen de la celda, perfil calculado, perfil esperado, los cuales son buenos resultados de refinamientos de todas las estructuras de estos materiales. Los ajustes de refinamiento se realizaron de acuerdo a sus fichas cristalográficas estipulando los parámetros de red y posiciones atómicas. Asimismo se representan para cada refinamiento sus posiciones atómicas en las tablas 7,8 y 9, para  $\text{La}_2\text{Ni}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}$  y  $\text{NdNi}$ , estas posiciones fueron arrojadas después del refinamiento.

### **Determinación de la no-estequiometría “ $\delta$ ”**

Se realizó un análisis termo gravimétrico (TG) en atmosfera reductora (formingas 5% $\text{H}_2$ , 95% $\text{N}_2$ ) usando un equipo Mettler TA3000 con una cantidad alrededor de 80 mg de polvo fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 1000 ° C con una velocidad de flujo de 5 ° C/min, con el fin de estudiar la no-estequiometría del oxígeno denominada “ $\delta$ ”. Los materiales  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Los valores del  $\delta$  fueron determinados de acuerdo a la pérdida de peso del oxígeno no-estequiométrico “ $\delta$ ” para después obtener el material sin la no estequiometría y la última pérdida de masa es asociada a la reducción del material en níquel metálico con oxido de lantano o neodimio según sea el caso se muestra en la figura 2.36.



**Figura 2.36.** Análisis TG curvas de pérdida de peso de los polvos  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$   $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  en atmosfera reductora (formingas 5% $\text{H}_2$ , 95% $\text{N}_2$ ).

En el cual para el cátodo  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  resulta un  $\delta=0.21$  similar a lo publicación por M.L. Fontaine et al [63] en el cual reporta un  $\delta= 0.22$  a 1000 °C para R3. Este incremento de oxígeno ( $\delta$ ), se presenta en el material cátodo, donde se da un incremento en las distancias en los enlaces La-O y Ni-O en la dirección “c” debido al  $\delta$  alto, esto sugerido por M.L. Fontaine y visto en nuestro estudio. En cuanto para el cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , valores de no-estequiometria de oxígeno ( $\delta$ ) fueron semejantes a lo reportado M.Zaghrioui et al [67], en donde reporta un crecimiento en la dirección “c” entre las capas NdO debido al exceso de oxígeno, en la publicación por E. Boehm et al [68] de igual manera reporta un  $\delta=0.22$ , y pone en evidencia que el incremento de  $\delta$  se da por la disminución del radio iónico de tierras raras.

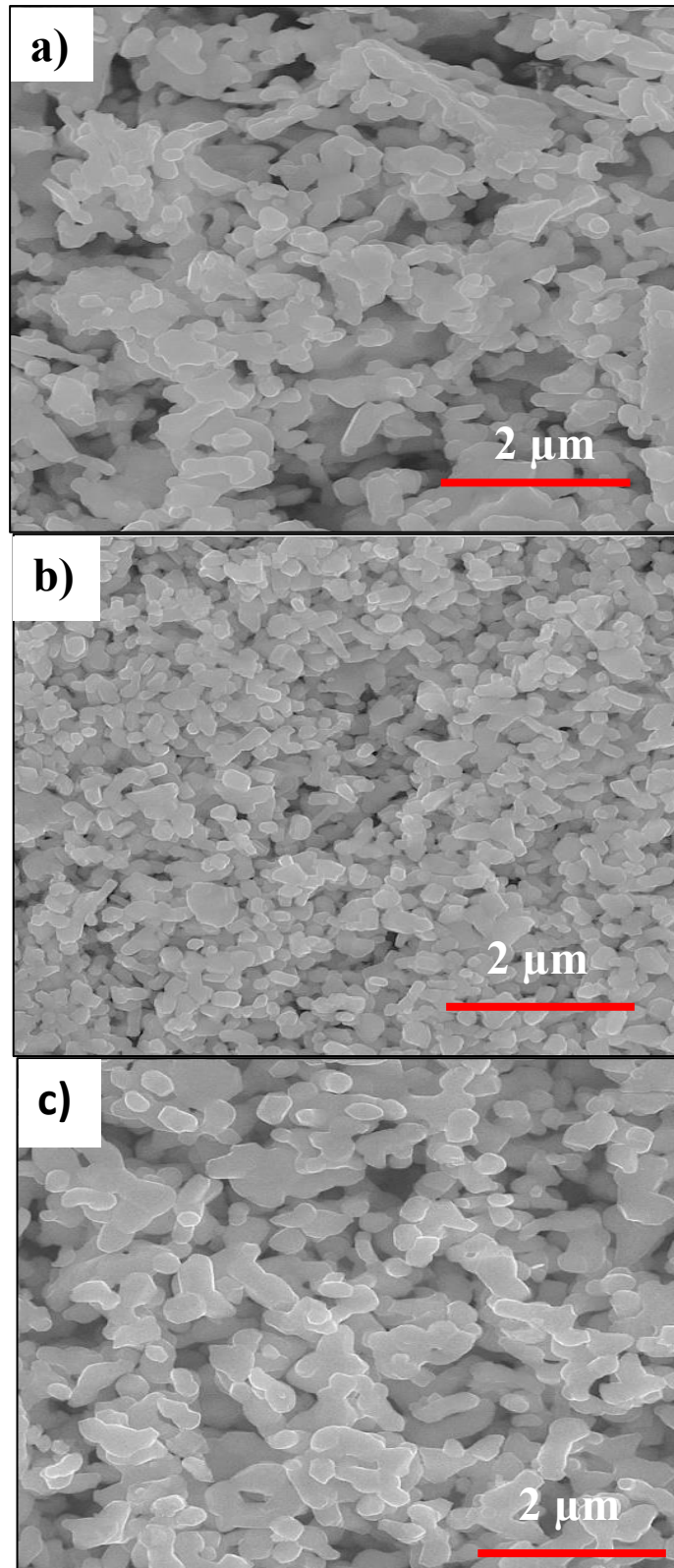
### **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido se representan en la figura 2.37. En el cual presentan una distribución homogénea después del tratamiento de molino de bolas que se sometieron. Las mediciones se realizaron en un equipo Hitachi S-2500.

Los polvos calcinados a 1000 °C por 2 h, fueron posteriormente llevados a tritución en un molino de bolas. Esto para obtener una homogeneidad, en la cual se puede apreciar. Sin embargo se presentan zonas de aglomeraciones de los polvos catódicos.

Por otra parte se observa que los polvos están completamente cristalinos, esto de acuerdo con los análisis térmicos, no se presentan compuestos orgánicos, teniendo así la cristalización de los mismo. Se puede observar para el material La<sub>2</sub>Ni los polvos se encuentran en forma de placas y zonas con porosidad aleatoriamente, en el cual sus medidas presentan 0.31 y 0.67  $\mu\text{m}$  como base y altura respectivamente, en el caso de La<sub>4</sub>Ni, presentan es en la base 0.28 y altura 0.96  $\mu\text{m}$  se observan menos zonas porosas y tamaños de granos más sinterizados que los polvos La<sub>2</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni, asimismo para los polvos Nd<sub>2</sub>Ni se obtuvieron tamaños de grano de base 0.38 y altura 0.87  $\mu\text{m}$ . Se consideran que para todos los polvos tengan una forma cilíndrica de acuerdo a su sistema ortorrómbico que presentan las fichas cristalográficas ya vistan anteriormente. La medición de tamaño de grano se determinó para los planos a y b, ya que se impide visualizar b en las micrografías de MEB.





**Figura 2.37.** Micrografías de los polvos catódicos de a)  $\text{La}_2\text{Ni}$ , b)  $\text{La}_4\text{Ni}$  y c)  $\text{Nd}_2\text{Ni}$  a  $1000^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

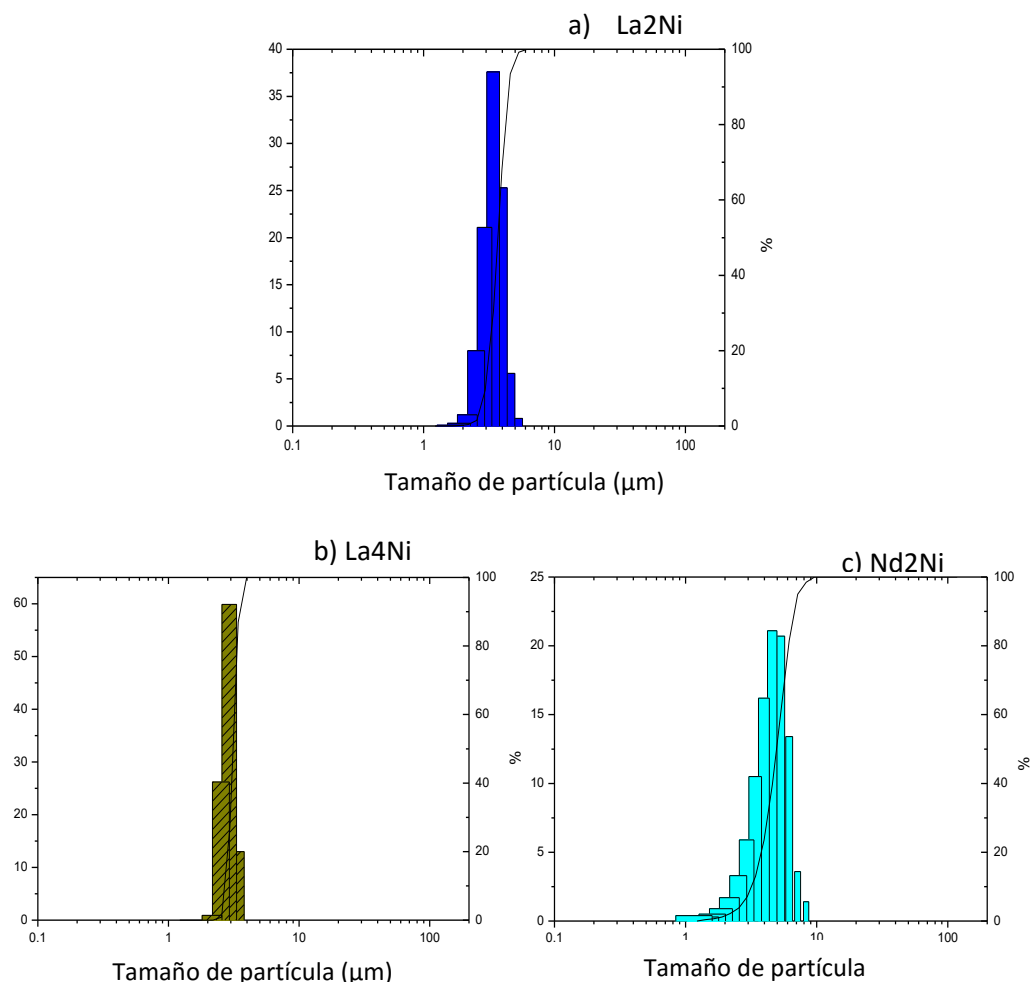
### Granulometría y superficie específica

El propósito de los análisis de granulometría fue para determinar el estado de aglomeración de los polvos cátodos al igual que los de electrolito que se vieron anteriormente. En la figura 2.38 se presentan la distribución del tamaño de partícula de los polvos catódicos.

Los resultados obtenidos del tamaño de partícula **d<sub>50</sub>** (un 50 % de las partículas presentan un diámetro medio por debajo del valor que indica d<sub>50</sub>) se resumen en la tabla 10, para todos los polvos estudiados.

**Tabla 10.** Tamaño de partícula y superficie específica de los polvos cátodos La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni.

Muestra	Temperatura	Tamaño de partícula (Cloutler) d <sub>50</sub> (μm)	Superficie específica S (m <sup>2</sup> /g)
La <sub>2</sub> Ni	1000 °C-120 min	3.19	2.13
La <sub>4</sub> Ni	1000 °C-120 min	4.27	3.12
Nd <sub>2</sub> Ni	1000 °C-120 min	4.27	1.63



**Figura 2.38.** Granulometría de los materiales a) La<sub>2</sub>Ni, b) La<sub>4</sub>Ni y c) Nd<sub>2</sub>Ni.

De acuerdo al tamaño de partículas obtenido, es consecuencia del tamaño nanométrico de los polvos que tienden a formar agregados o aglomerados de partículas de ahí los valores  $d_{50}$  calculados sean relativamente superiores. El equipo utilizado fue un contador laser para determinar el tamaño de partícula, estos fueron después de la molienda que se dio previamente en un molino de bolas.

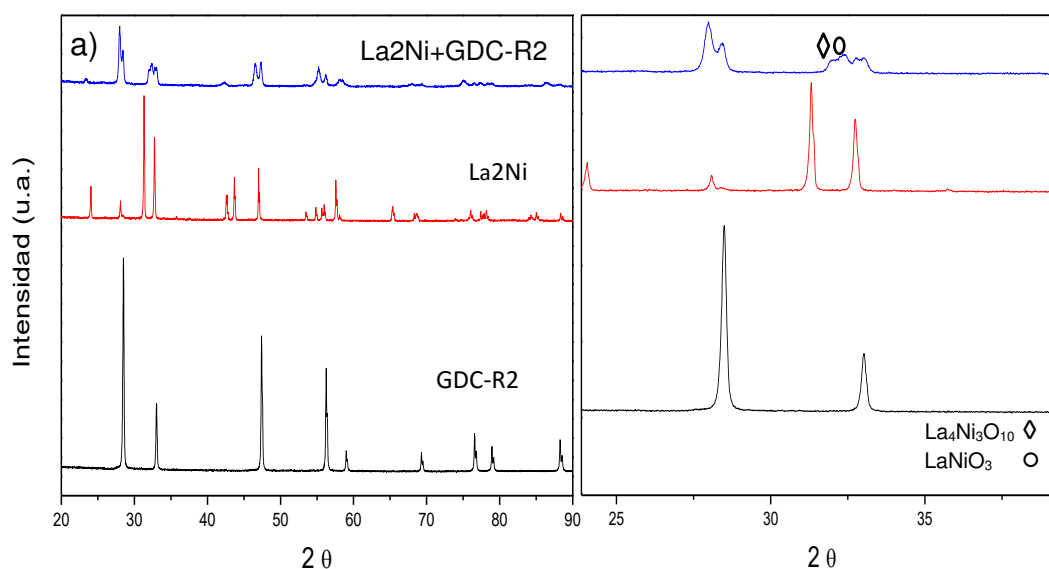
Después de la molienda se nota aglomeración de tamaño de partícula comparado con los resultados que se obtuvieron en los análisis de MEB.

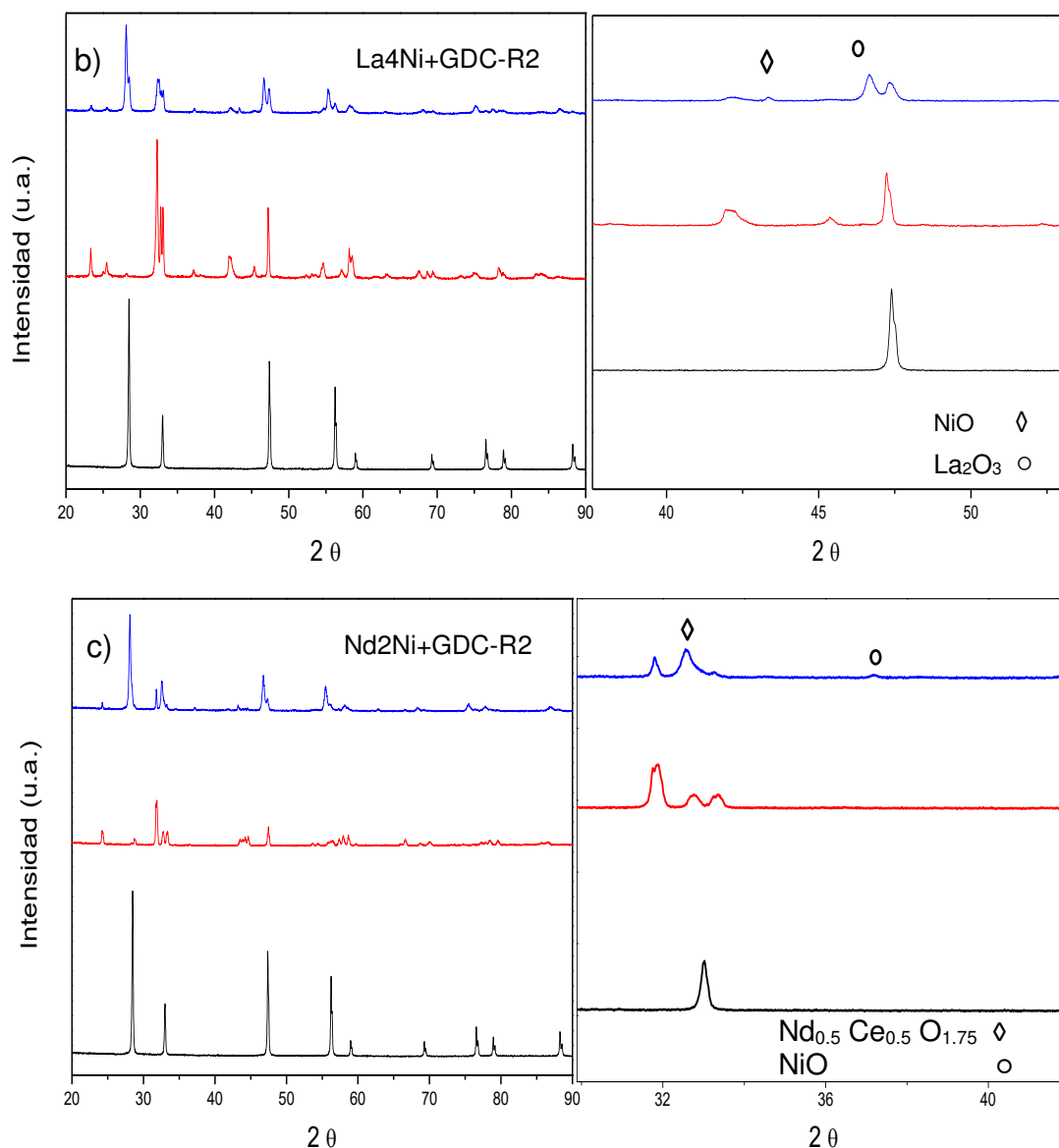
Los polvos calcinados fueron caracterizados por la técnica del Coutler. Las curvas de distribución de tamaño de partícula es muy semejante para los polvos y apenas presenta grandes diferencias. La determinación del área superficial de los polvos electrolitos y cátodos se llevó a cabo mediante el

método desarrollado por Brunauer, Emmet y Tellar (BET) de las curvas de absorción de gases. Estos se hizo desgasificando la muestra a 5.0 mmHg/s hasta 10  $\mu$ mHg/s manteniéndose 120 minutos, después se mantiene a 120 °C durante 120 minutos para facilitar la desgasificación.

### Compatibilidad química

De acuerdo a los análisis de compatibilidad, se determina si se presentan reacciones entre los materiales determinados en este trabajo, en el cual es un requisito importante para establecer una temperatura o un rango de temperatura de funcionamiento, así como determinar la presencia de reacciones no admitidos de acuerdo a los establecidos. Para esto se realizó un análisis de compatibilidad de los materiales catódicos (La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni) con material electrolito ya propuesto con anterioridad. En la figura 2.39, se presenta la reactividad de las mezcla La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni con GDC-R2 en 1000 °C durante 50 horas.



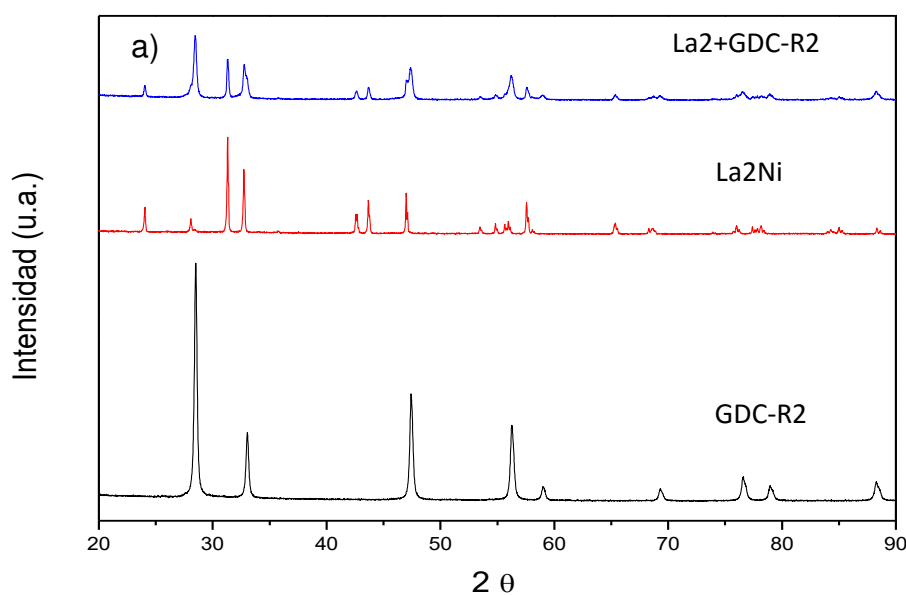


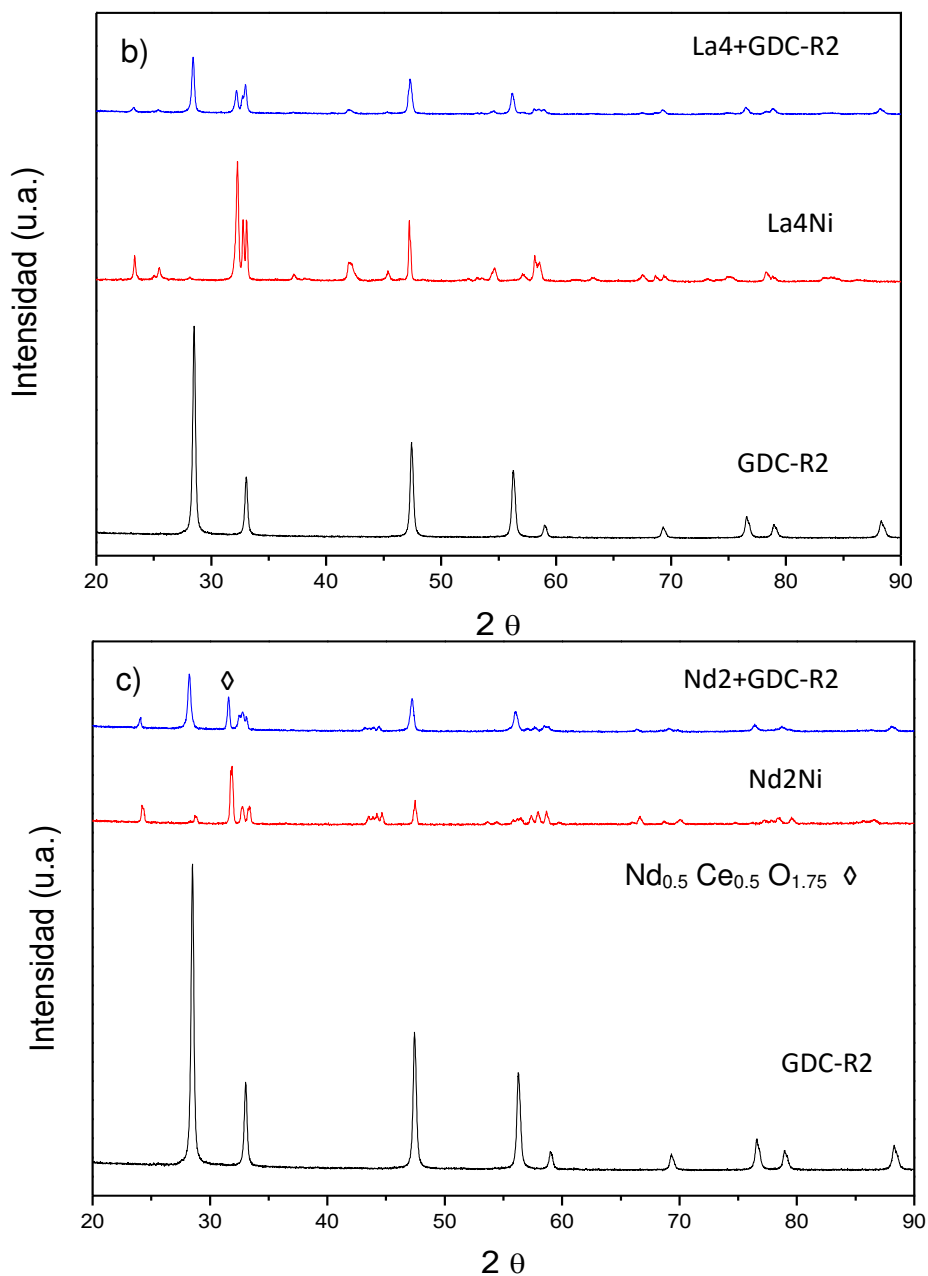
**Figura 2.39.** Compatibilidad química de los difractogramas de las mezclas a) La2Ni+GDCR2, b) La4Ni+GDCR2 y c) Nd2Ni+GDCR2 después de un tratamiento térmico de 1000 °C por 50 h; reacciones, a)  $\diamond$  La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>,  $\circ$  LaNiO<sub>3</sub>, b)  $\diamond$  NiO,  $\circ$  La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c)  $\diamond$  Nd<sub>0.5</sub> Ce<sub>0.5</sub> O<sub>1.75</sub>,  $\circ$  NiO.

Cabe mencionar que el análisis se utilizó el material GDC-R2 como de referencia para todas las compatibilidades químicas. En el caso de la compatibilidad química del material catódico a) La2Ni en 1000 °C, presenta reactividad con el material GDC-R2, esta fase que se genera se considera la fase n=3 de la familia RP, La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, esta reactividad también lo reporta Benoît

Philippeau en temperatura 1150 °C por 5 días y para la reactividad de  $\text{LaNiO}_3$  lo reporta Montenegro Hernández en 900 °C por 72 h. Estos difractogramas que se presentan en la figura 2.39, se realizaron en las condiciones experimentales de 1000 °C por 50 horas, que por lo visto presenta reactividad entre estos materiales y no son aptos para su uso en la interface cátodo/electrolito debido a que se presentan reactividad en temperatura de 1000 °C. En el caso de b)  $\text{La}_4\text{Ni}$ , se presenta picos relacionados a  $\text{NiO}$  y  $\text{La}_2\text{NiO}_3$  y para la última compatibilidad c)  $\text{Nd}_2+\text{GDC}$ , se identifican dos reacciones tal como  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ , y  $\text{NiO}$ , que de la misma manera lo reporta Ting Chen a 1200 °C por 5 h.

Por otro lado, se redujo la temperatura a 800 °C por 50 h, en el cual para las mezclas  $\text{La}_4\text{Ni}+\text{GDC}$  y  $\text{La}_2\text{Ni}+\text{GDC}$  no se presenta cambios significativos y ambas mezclas retienen sus estructuras, sin embargo, para la mezcla  $\text{Nd}_2\text{Ni}+\text{GDC}$  se identificó el mismo pico de la mezcla de 1000 °C, en el cual se observa una pequeña intensidad que se han identificado como la fase  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$  con su respectiva ficha cristalográfica JPDS 01-075-7553. En la figura 2.40 se presenta los difractogramas para las tres mezclas.





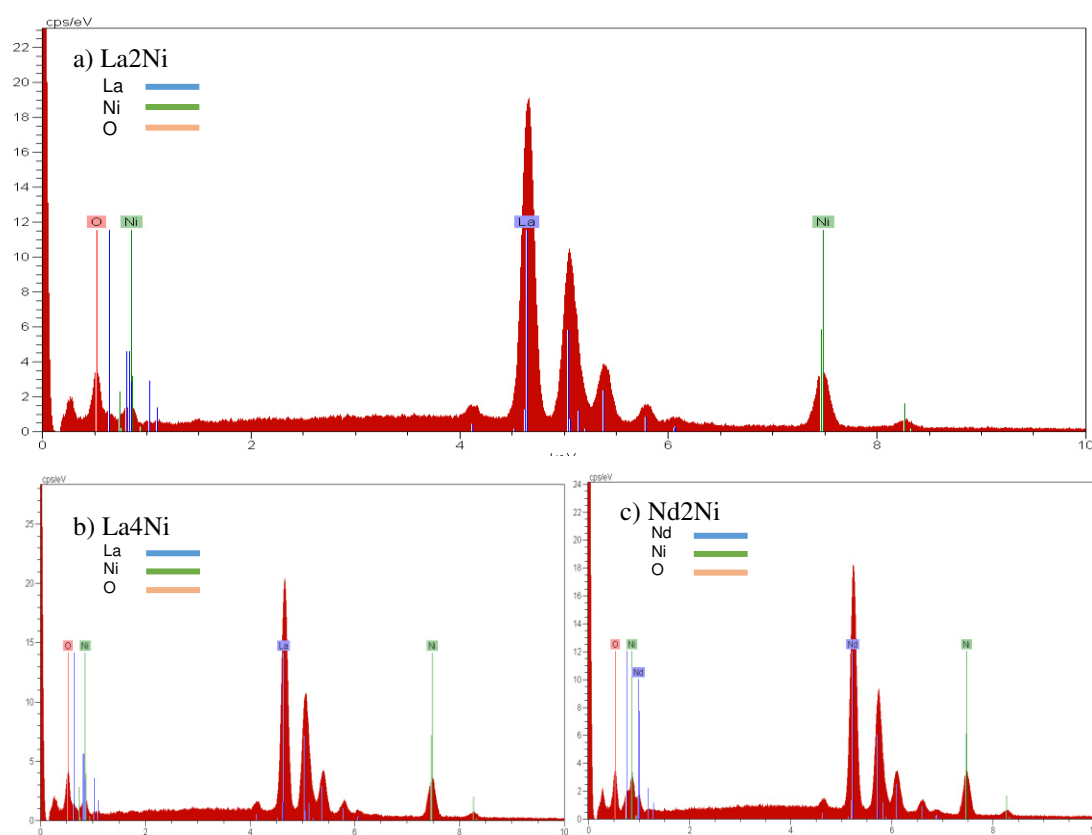
**Figura 2.40.** Difractogramas de las mezclas a) La2+GDC-R2 b) La4+GDC-R2 y c) Nd2+GDC-R2; con su reacción ◊ Nd<sub>0.5</sub> Ce<sub>0.5</sub> O<sub>1.75</sub> a 800 °C durante 50 h en atmosfera de aire.

Así se comprobó que para las mezclas La2+GDC-R2 y La4+GDC-R2, no presentan reactividad química con electrolito GDC en una temperatura de 800

$^{\circ}\text{C}$  por 50 h, considerados estables en temperatura intermedia de funcionamiento de la SOFC.

### Composición química

Como se presentó anteriormente la composición química de los polvos electrolitos, también se analizaron para los polvos cátodos, en el cual se presentan en la figura 2.41.



**Figura 2.41.** Composición química de los materiales cátodos a) La<sub>2</sub>Ni, b) La<sub>4</sub>Ni y c) Nd<sub>2</sub>Ni.

En el caso de los cátodos las composiciones se estipulan en la tabla 11.



**Tabla 11.** Análisis de la composición química EDX de los polvos cátodos de acuerdo a su relación R.

Muestra	R	La % Peso teo	Ni % Peso teo	Nd % Peso teo	O % Peso teo	La % Peso exp	Ni % Peso exp	Nd % Peso exp	O % Peso exp
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	1		1	2	4.21		0.9	2.10	3.8
La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2	4	1		10	3.97	3.03		8.82
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	3	2	1		4.23	2.02	0.98		3.72

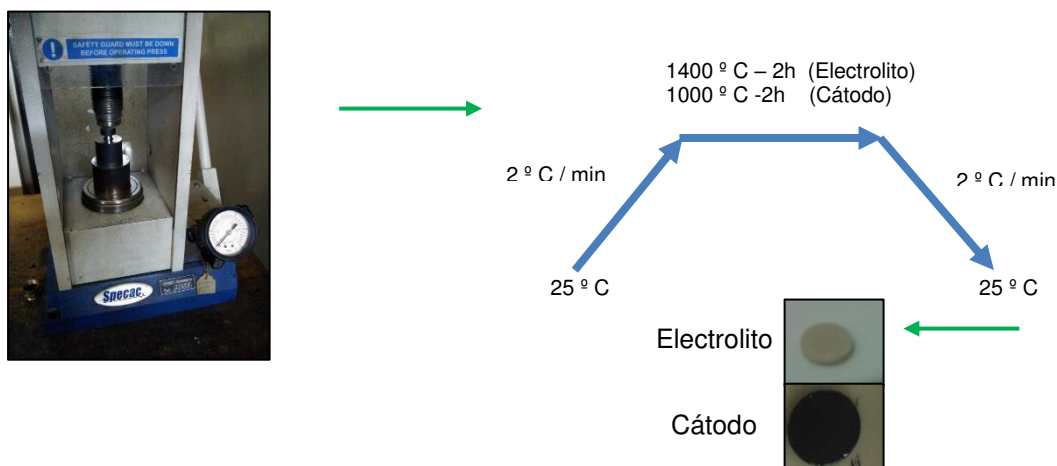
Todos los valores experimentales con cercanos a los valores teóricos, sin embargo hay un pequeño déficit para lantano y níquel.

Similar a los análisis químicos de los electrolitos, los polvos cátodos presentaron intensidades que se les atribuye a carbono debido al recubrimiento que se les dio a las muestras y otro pico que se le atribuye a Silicio, al cual se le considera a los tratamientos térmicos.

### Densificación

Para la obtención de la densificación de los polvos electrolitos y cátodos presentaron un cierto de grado de aglomeración lo cual no debe de presentar inconvenientes a la hora de la densificación. Como se mencionó con anterioridad se llevaron a un proceso de desagregación en un molino de bolas de circonio para reducir el tamaño de grano y facilite la densificación necesaria para aprovechar el material denso en el caso del electrolito sus propiedades de conductividad iónica y que sea compatible en su coeficiente de expansión térmico, asimismo los polvos cátodos deben presentar buena porosidad e interconexiones para la obtención de buenos resultados de conducción mixta. La geometría de las pastillas fueron para el electrolito fueron 8.72 mm de diámetro, 1.36 mm de espesor para GDC-R1, en GDC-R2 con 8.33 mm de diámetro y 1.31 mm de espesor, y para GDC-R3 8.25 mm de diámetro y 1.32 mm de espesor, asimismo las geometrías para los cátodos fueron, La<sub>2</sub>Ni con un diámetro de 9.91 mm y espesor 1.48 mm, para La<sub>4</sub>Ni, 9.97 mm de diámetro

y 1.60 mm de espesor, y para el Nd<sub>2</sub>Ni, 9.92 mm de diámetro y 1.50 mm de espesor, medidas después del tratamiento térmico.



**Figura 2.42.** Proceso para la densificación y elaboración de las pastillas de electrolito y cátodos.

Recordando, la densidad aparente de los componentes en verde, se calculó a partir de las dimensiones geométricas de las muestras, suponiendo todas las muestras como cilindros, así la densidad en verde fue calculada por la ecuación 2.23

$$\rho_{\text{verde}} = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (2.23)$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio y  $h$  es su altura.

Por otra parte la densidad teórica se ha calculado por medio de la ecuación 2.24 se ha estimado que la densidad teórica de los polvos calcinados, en los cuales se resumen en la tabla 12.

$$\rho_t = \frac{Z \times M_M}{N \times V_{\text{celda unidad}}} \quad (2.24)$$

Donde Z número de unidades moleculares, N número de Avogadro, V volumen de la celdilla unidad, y  $M_M$  la masa molecular calculada según la ecuación 2.25 como ejemplo para el electrolito.

$$M_M (\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}) = M_{\text{Ce}} \times 0.9 + M_{\text{Gd}} \times 0.1 + M_{\text{O}} \times 1.95 \quad (2.25)$$

Asimismo los resultados se resumen en la tabla 12 para su porcentaje de densificación que presentan los polvos electrolitos y cátodos.

**Tabla 12.** Resultados obtenidos de densidad aparente y teórica de los materiales cátodos y electrolito.

<b>Material</b>	<b>GDC-R2</b>	<b>Nd2Ni</b>	<b>La2Ni</b>	<b>La4Ni3</b>
Densidad				
experimental (g/cm <sup>3</sup> )	7.03	4.55	4.35	3.98
Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	7.23	7.59	7.29	7.07
Densificación (%)	97.19	59.96	59.74	56.28

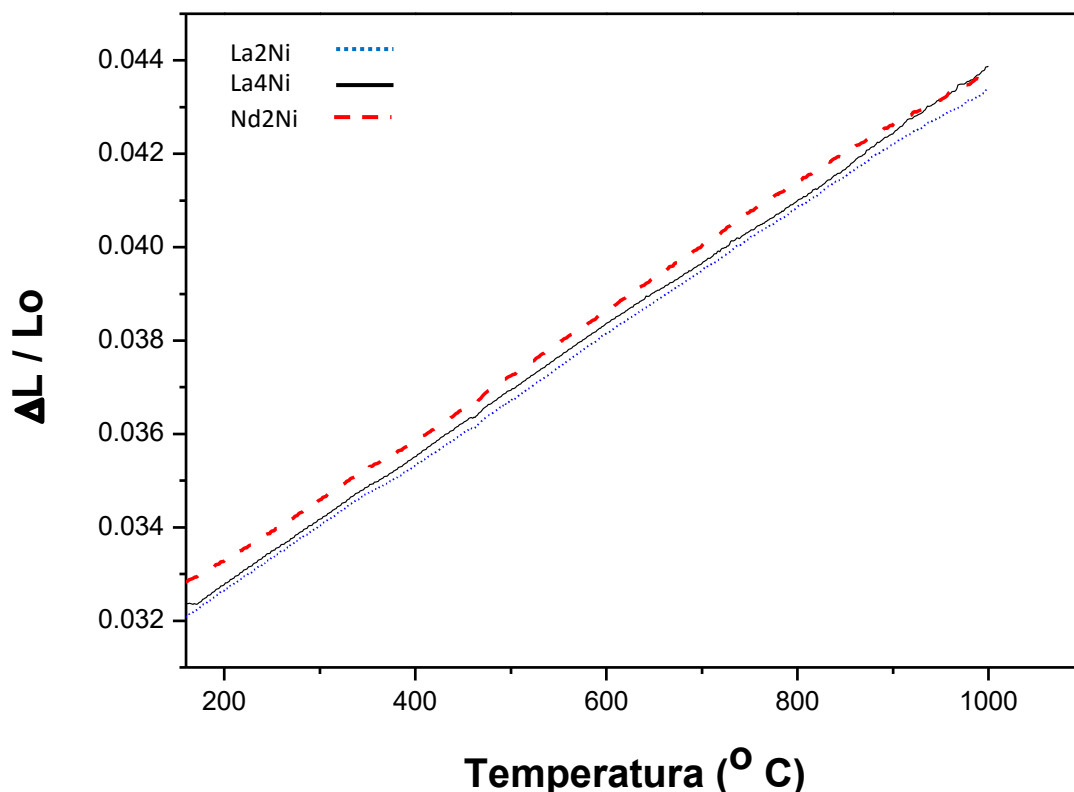
Las pastillas fueron sinterizadas a 1400 °C durante 2 horas para las pastillas de electrolito (GDC-R2) obteniendo una alta densificación con un 97%, asimismo para las pastillas de los cátodos con una sinterización de 1000 °C durante 2 horas, presentaron bajas densificaciones debido que estos materiales presentan porosidad para la percolación del oxígeno.

### **Dilatometría**

Para la elaboración de las pastillas, se puede realizar los análisis de dilatometría para conocer sus coeficientes de expansión térmica, y determinar si son compatibles en sus CET para asegurar una buena compatibilidad térmica y mecánica. Estas mediciones son muy importantes debido, a que todos los materiales que componen una celda deben presentar coeficientes

de expansión térmica similares para que no se produzcan fracturas en las interfaces cátodo/electrolito.

Los coeficientes de expansión térmica se obtuvieron de la pendiente lineal ( $\Delta L/L_0$ ) de cada resultado de los cátodos se presentan en la figura 2.43.



**Figura 2.43.** Coeficientes de expansión térmica para los materiales cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (La2Ni),  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (La4Ni),  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Nd2Ni), de 150 a 1000 °C en atmosfera de aire.

En la tabla 13, se resumen los coeficientes de expansión térmica de cátodos y electrolitos para comprobar la compatibilidad mecánica, estos se realizaron en un rango de 150-1000 °C, asimismo se involucran a altas temperaturas de 1000-800 °C en donde se utilizan componentes típicos de SOFC y a temperatura intermedia 500-700 °C para nuestro estudio.

**Tabla 13.** Valores obtenidos del coeficiente de expansión térmica (CET) para los diferentes cátodos y electrolitos

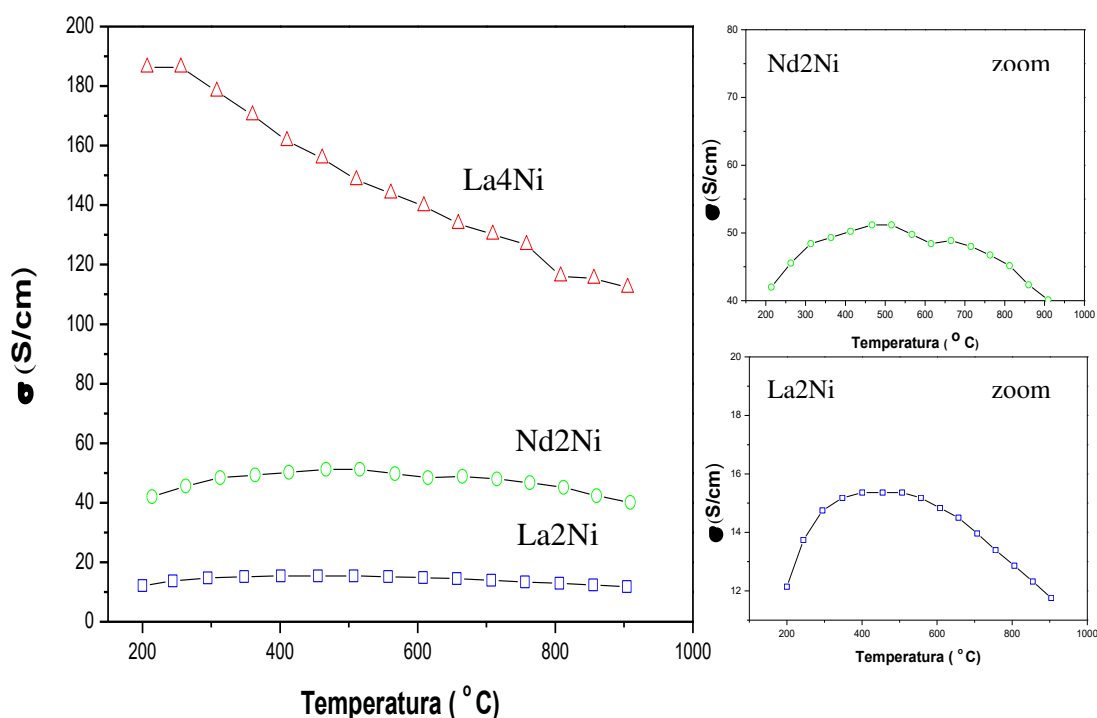
Muestra	R	CET 150-600 °C	CET 150-800 °C	CET 150-1000 °C
		(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	1	12.3	12.6	12.4
La <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2	12.8	12.8	12.8
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	3	13.6	13.7	13.6
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	1	10.2	10.5	11.1
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	2	13.4	13.8	14.3
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.96</sub>	3	10.5	10.9	11.5

De acuerdo a los resultados obtenidos, el material electrolito propuesto (GDC-R2) como sustrato para la elaboración de las celdas simétricas, sus resultados de CET comparados con los de los cátodos presentan coeficientes de expansión similares, con lo cual no se presentaran inconvenientes en todo el rango de temperaturas, asegurando una buena adhesión en la interface y obtener buenos resultados electroquímicos en dichas interfaces. Asimismo para temperaturas intermedias la compatibilidad mecánica no será problema.

Cabe mencionar que los análisis de compatibilidad química que se realizaron, específicamente para Nd<sub>2</sub>Ni+GDC-R2 se encontraron fases secundarias a 800 y 1000 °C, estas no fueron encontradas durante la estancia, debido a que no se contaba con una base de datos para el análisis, con lo cual se siguió con la experimentación y se elaboraron las tres celdas simétricas, con este resultado se espera que no se obtengan buenos resultados para esta celda simétrica Nd<sub>2</sub>/GDC/Nd<sub>2</sub>, por otro lado si para las otras dos celdas La<sub>2</sub>Ni/GDC/La<sub>2</sub>Ni y La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub>.

### Propiedad eléctrica de cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) por 4 puntas

La conductividad eléctrica de los polvos catódicos, sinterizados bajo atmosfera en aire en un rango de temperatura 200 a 900 °C. Las curvas correspondientes  $\sigma_e$  vs T son reportados en la figura 2.44.



**Figura 2.44.** Conductividad electrónica de los cátodos  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{La}_4\text{Ni}$ ),  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Nd}_2\text{Ni}$ ) y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{La}_2\text{Ni}$ ), en un rango de 200 a 900 °C en atmosfera de aire.

En el caso de  $\text{La}_4\text{Ni}$  los valores de conductividad disminuyen conforme la temperatura aumenta, dando valores de conductividad  $186 \text{ S cm}^{-1}$  a 200 °C y esta disminuye a  $116 \text{ S cm}^{-1}$  en 900 °C. En cuanto los materiales  $\text{Nd}_2\text{Ni}$  y  $\text{La}_2\text{Ni}$  exhiben comportamiento semi-conductor. Para los cátodos  $\text{La}_2\text{Ni}$  y  $\text{Nd}_2\text{Ni}$  sus valores máximos alcanzaron conductividades de  $15.36$  y  $51.20 \text{ S cm}^{-1}$  alrededor de 500 °C, de igual manera sus conductividades disminuyen con el aumento de la temperatura. En las fases Ruddlesden-Popper, conforme aumenta las fase a  $n=3$ , aumenta la conductividad eléctrica, esto con el aumento de numero de las capas perovskitas, que en su caso es gobernada

por los octaedros  $\text{NiO}_6$ , los cuales son los principales de la conductividad eléctrica, es por eso que para  $\text{La}_4\text{Ni}$  ( $n=3$ ) presenta mayor conductividad eléctrica que  $\text{Nd}_2\text{Ni}$  y  $\text{La}_2\text{Ni}$  ( $n=2$ ). Las mediciones de conductividad fueron en un rango de 200 a 900 °C, en el cual se aplicó una corriente de 500, 1 y 2 A, para  $\text{La}_2\text{Ni}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}$  y  $\text{Nd}_2\text{Ni}$ , para poder conocer su respuesta de voltaje y así determinar su conductividad ( $\text{S cm}^{-1}$ ), en función de la temperatura.

### Conclusión

Se han obtenido los materiales electrolitos  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  por medio de la síntesis de sol-gel con la variación de agentes complejantes R1, R2 y R3, en donde por técnicas de caracterización térmicas de TG/TD y agregando la espectroscopia IR, se comprobó la eliminación de los materiales orgánicos y concluyendo la fase por difracción de rayos X, sin la presencia de materiales orgánicos que sean perjudiciales, con lo cual se ha estipulado con una temperatura de síntesis de 800 °C para la fase del material electrolito. Los cátodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.23}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.21}$  de igual manera se comprobó la eliminación de los materiales orgánicos por análisis TG/TD, en el cual por medio de difracción de rayos X se comprobó la fase en una temperatura de 1000 °C. Asimismo se ha demostrado la reactividad de entre los materiales cátodos/electrolitos, en el cual presentan reacciones a 1000 °C durante 50 h para los tres cátodos y a 800 °C solamente para el cátodo  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.21}$ .

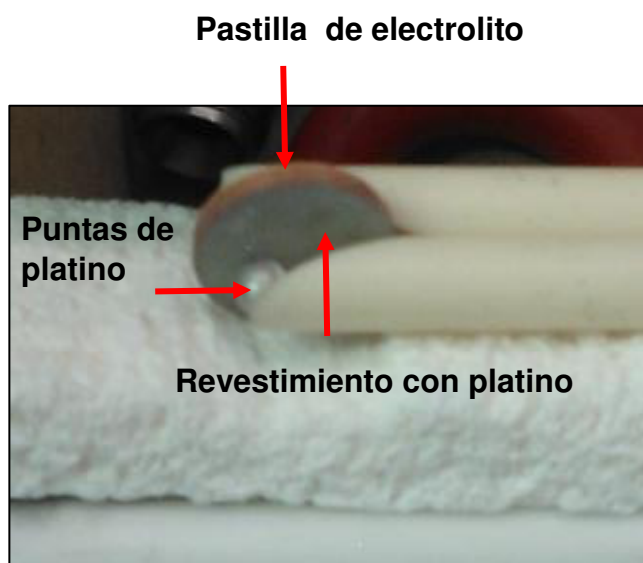
Estos materiales son prometedores para el estudio de la interface cátodo-electrolito en el funcionamiento de atmósfera de aire. Para conocer sus propiedades electroquímicas y ser propuestos como candidatos para una celda completa. Con el cual en el siguiente apartado se estudian las propiedades electroquímicas de dicha interface.

## Capítulo III

### 3. Propiedad eléctrica del cátodo, elaboración de semi-celdas simétricas y caracterización electroquímica.

#### 3.1 Elaboración de la semi-celda simétrica electrolito-cátodo platino

Los materiales electrolitos son conductores iónicos de  $O^{2-}$  y su transporte de carga son mediante vacancias de oxígeno presentes en los mismos, mediante un mecanismo de salto. En la figura 3.45, se representa la configuración de la pastilla de electrolito pintada de Pt como recolector de electrones, por ambas caras, asimismo se nota el contacto de las puntas de Pt del equipo de impedancia.

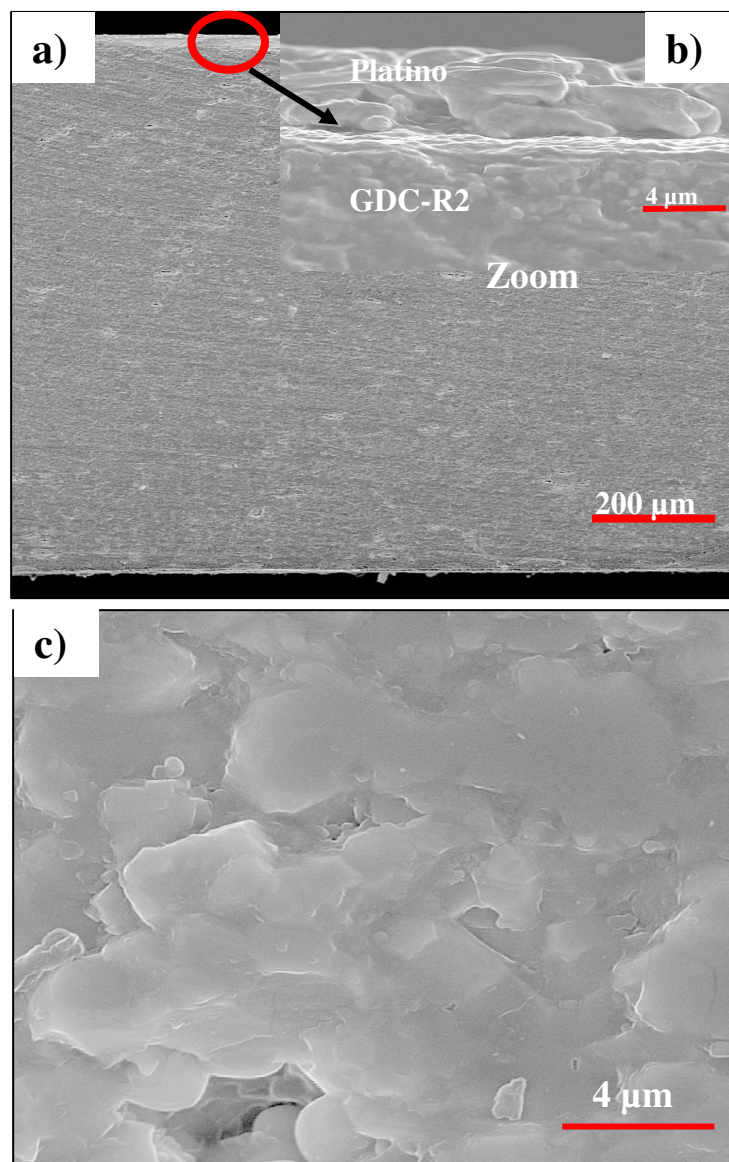


**Figura 3.45.** Configuración de las pastillas de electrolito con revestimiento de platino, antes del análisis de impedancia.



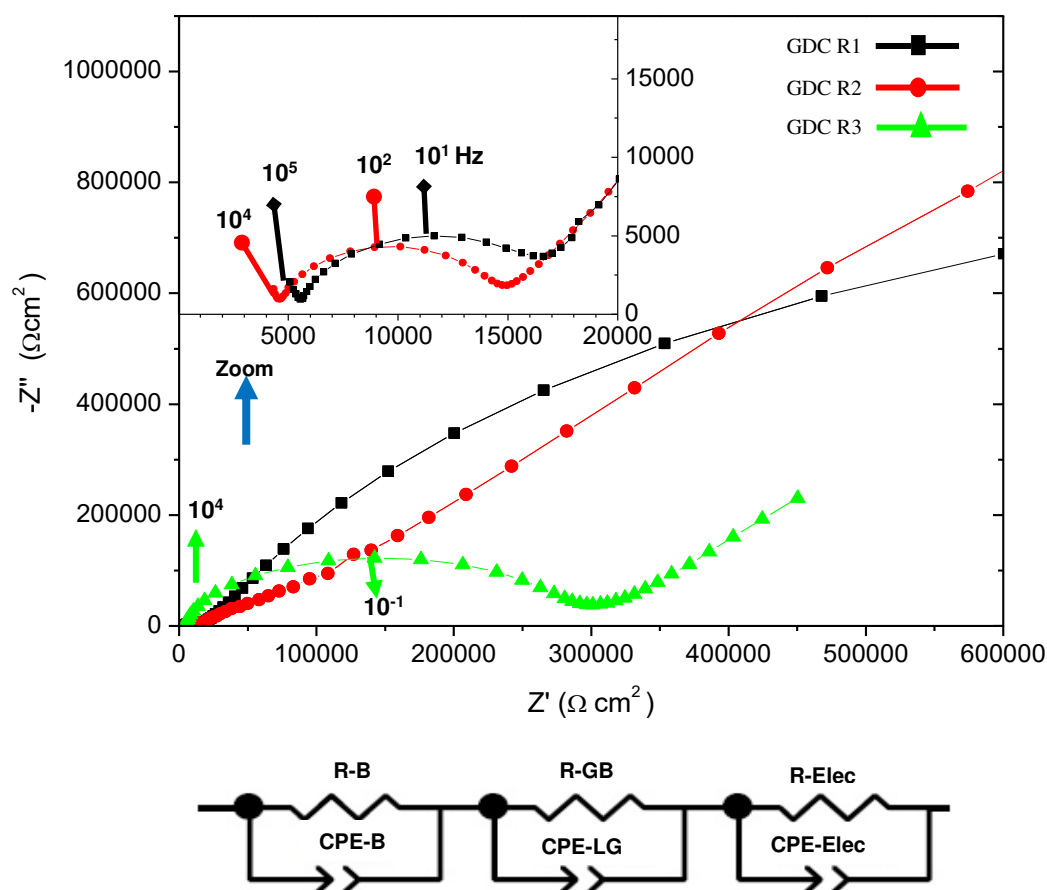
### 3.1.1 Sistema Electrolito - cátodo platino

En la figura 3.46 se ilustra la configuración de la celda simétrica Pt/GDC-R2/Pt para su posterior análisis electroquímicos, esta celda se recubrió con platino por medio de pinceles, asimismo se le dio un tratamiento térmico con una rampa de flujo de calor de 5 °C/ min y mantenido durante 2 horas, después se pulieron los bordes con una lija de SiC en agua desionizada.



**Figura 3.46.** Micrografías SEM de la configuración de celda simétrica Pt/GDC-R2/Pt a) corte transversal b) interface electrolito-platino c) densificación de electrolito (sinterizados a 1400 °C durante 2 horas en atmosfera de aire).

En el caso de la conductividad iónica, para identificar los eventos que se generaran, como el bulto de grano, límite de grano y electrodo, en el cual fue ajustado a un circuito de tipo RC de acuerdo a su contribuciones resistivas (impedimento a la circulación ideal de la carga) y capacitivas (pequeña acumulación de carga en cada uno de ellos) de cada proceso de transporte de carga. En un diagrama de Nyquist se puede representar en la parte de las abscisas la parte real y en el eje de las ordenas la parte imaginarias de la impedancia y así deducir la variación de la impedancia en función de la frecuencia de la señal. En la figura 3.47 se muestran los materiales GDC-R1, R2 y R3 con su circuito equivalente obtenido a 350 °C en atmosfera de aire.



**Figura 3.47.** Diagrama de impedancia tipo Nyquist para los materiales GDC-R1, R2 y R3 a 350 °C en atmosfera de aire.

De acuerdo a los circuitos equivalentes, RC1 para el interior de grano y RC2 para el límite de grano en serie como se muestra en la figura 3.47, se identificó

por la contribución capacitiva y la frecuencia que se presentan para poder deducir los eventos del interior de grano, límite de grano, los valores para las muestras GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3 se resumen en la tabla 14.

**Tabla 14.** Resumen de los valores de impedancia del ajuste de los electrolitos GDC-R1, GDC-R2 y GDC-R3 a una temperatura de 350 °C.

Muestra	Interior de grano		Límite de grano	
	C1 (F/cm <sup>2</sup> )	F1 (Hz)	C2 (F/cm <sup>2</sup> )	F2 (Hz)
GDC-R1	1.11 x10 <sup>-9</sup>	1.20 x10 <sup>5</sup>	1.84 x10 <sup>-6</sup>	3.70 x10 <sup>1</sup>
GDC-R2	3.34 x10 <sup>-9</sup>	3.03 x10 <sup>4</sup>	1.25 x10 <sup>-7</sup>	4.67 x10 <sup>2</sup>
GDC-R3	9.88 x10 <sup>-10</sup>	9.68 x10 <sup>4</sup>	4.98 x10 <sup>-6</sup>	4.31 x10 <sup>-1</sup>

\*F= Frecuencia de relajación

\*C= Capacitancia

Se nota para las tres muestras de electrolito una alta frecuencia en el interior de grano, mientras que en el interior de grano disminuye, asimismo las contribuciones de capacitivas mantienen un mismo orden en el interior de grano para las tres muestras, de igual manera mantienen sus mismo valores en el límite de grano en donde disminuye de igual manera que las contribuciones de frecuencia. Estos valores fueron determinados para una temperatura de 350 °C, para poder presenciar los eventos y por medio de las ecuaciones 1.13, 1.14 y 1.15 vistas en el capítulo 1, se obtuvieron los valores de los diferentes eventos para todas las muestras. La frecuencia de relajación se incrementa en función de la temperatura, en el cual se complica separar las contribuciones de interior de grano y límite de grano, en una alta temperatura alrededor de 700 ° C. La suma de las contribuciones de resistencia del interior de grano y límite de grano, se obtuvo la resistencia del electrolito y poder deducir la conductividad iónica en el rango de temperatura de funcionamiento de una SOFC a temperatura intermedia (500-700°C).

Los resultados de conductividad iónica y energía de activación obtenidos se resumen en la tabla 15, todos ellos en un rango de temperatura de 600 a 800

°C de acuerdo al funcionamiento de operación de una SOFC en atmosfera oxidante.

**Tabla 15.** Resumen de las mediciones de conductividad iónica y energía de activación de los diferentes muestras GDC (R1, R2, y R3) en el rango de 600 a 800 ° C.

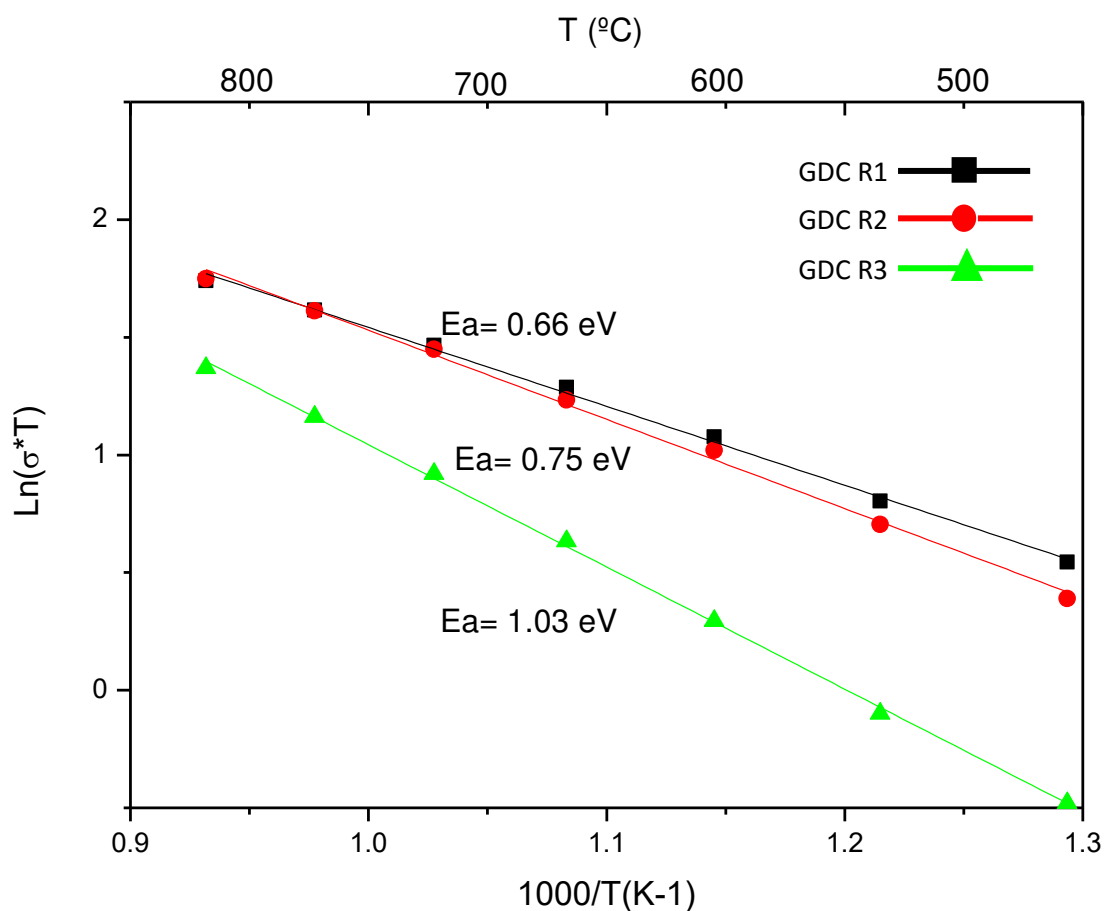
Muestra	Conductividad $\sigma$ (S.cm-1)			Energía de Activación (eV)
	600 °C	700 ° C	800 °C	
GDC-R1	$1.37 \times 10^{-2}$	$3.01 \times 10^{-2}$	$5.23 \times 10^{-2}$	0.66
GDC-R2	$1.20 \times 10^{-2}$	$2.89 \times 10^{-2}$	$5.12 \times 10^{-2}$	0.75
GDC-R3	$2.26 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-4}$	$2.19 \times 10^{-2}$	1.03

En el cual se aprecia como para los materiales GDC-R1 y R2, presentan mejor conductividad iónica que GDC-R3, estos resultados se relacionan de acuerdo a sus resultados de energía de activación, debido que para GDC-R1 y R2 presentan valores inferiores de energía de activación que GDC-R3 y esto hace que la conductividad iónica para GDC-R1 y GDC-R2 sea mejor. Por otra parte el efecto de las impurezas como Si, que se segrega en el límite de grano hace que la resistencia aumente, y consigo disminuya la conductividad iónica en el límite de grano, esto se le conoce un efecto bloqueante, esta impureza de Si puede ser atribuida debido a los tratamientos térmicos que se les da al material.

La energía de activación es un factor importante para la conductividad iónica, este valor debe presentar valores pequeños para obtener valores de conductividad altos.

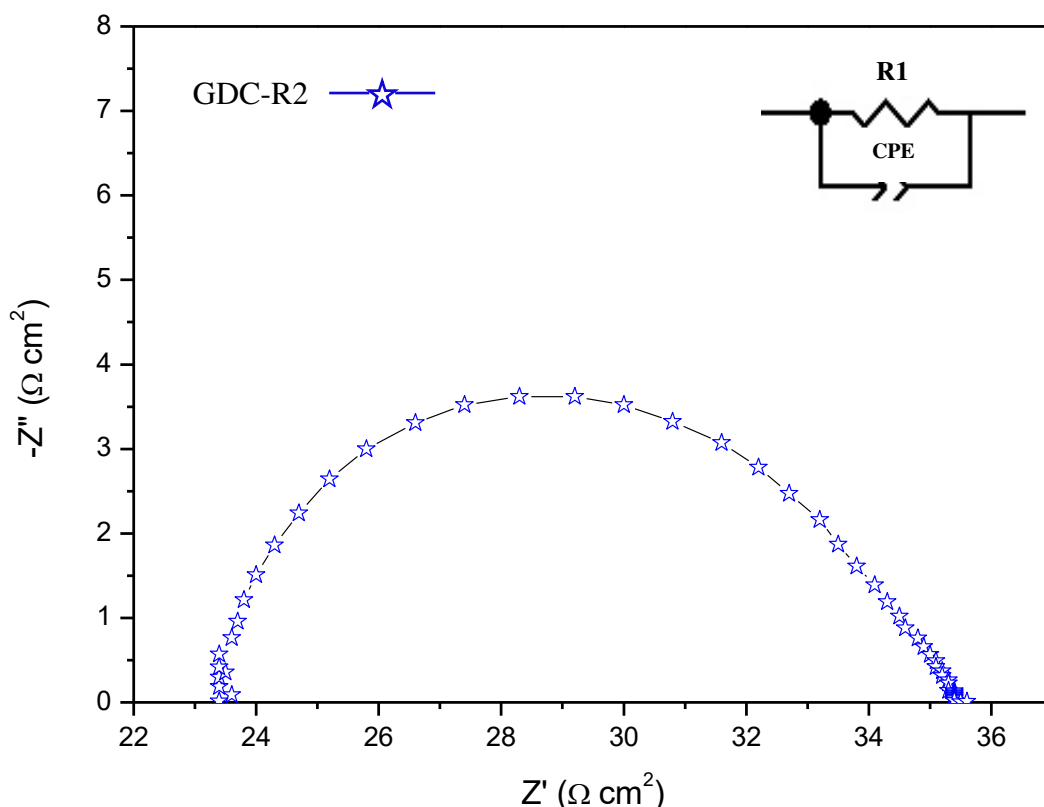
En sí, la conductividad depende de la temperatura de tipo exponencial, que para este caso de electrolitos cristalizados la relación es del tipo Arrhenius, en el cual se calculó de acuerdo a la ecuación 1.1.

En la figura 3.48 se presenta las diferentes energías de activación para cada relación R.



**Figura 3.48.** Energía de activación para R = 1, 2, y 3 en rango de temperatura de 500 a 800 °C.

La espectroscopia de impedancia nos permite observar los procesos de grano, límite de grano y polarización de los electrodos que se manifiestan a diferentes frecuencias en torno a alta, mediana y baja frecuencia, para los procesos de grano, límite de grano y polarización de electrodos respectivamente. En el cual, en la figura 3.49, se pone en evidencia, como ejemplo para el material GDC-R2, en una temperatura de 900 °C.



**Figura 3.49.** Diagrama de Nyquist para el material GDC-R2 para la contribución de cátodo platino con su respectivo circuito equivalente a 900 °C.

En cada espectro se relaciona su circuito equivalente, se observa que para la temperatura de 350 °C se aprecia los procesos bien diferenciados (ver figura 3.47) y para la temperatura de 900 °C estos procesos de interior de grano y límite de grano se interponen dando una resistencia total y son imposibles de visualizar en el diagrama de impedancia.

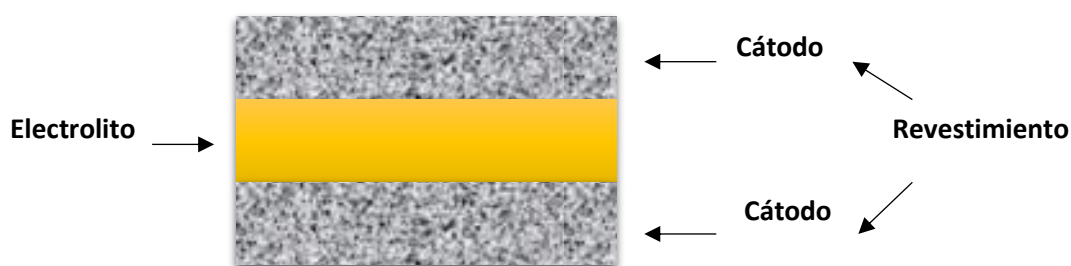
Para la temperatura de 350 °C las frecuencias más altas se pueden atribuir a la contribución del interior de grano y al borde de grano para el primer y segundo arco. Para el tercer arco para porciones pequeñas de frecuencia más bajas son atribuidas al electrodo.

Así los resultados obtenidos para las tres muestras de electrolito GDC fueron sinterizados a 1400 °C durante 2 h, para asegurar una buena densificación, en la Figuras 3.51 y 3.52, se presentan los espectros de las tres muestras a 350 °C, en el cual se puede visualizar los procesos de conductividad iónica en

función de su resistencia. De acuerdo a los resultados obtenidos de conductividad iónica ya mencionados con anterioridad y al igual que los resultados de coeficiente de expansión térmica, se eligió el material GDC-R2 por sus mejores propiedades de conductividad iónica.

### 3.2 Revestimiento del cátodo $\text{La}_2\text{Ni}$ , $\text{La}_4\text{Ni}$ y $\text{Nd}_2\text{Ni}$ por pintado

La elaboración de las celdas simétricas  $\text{La}_2/\text{GDC-R2}/\text{La}_2$ ,  $\text{La}_4/\text{GDC-R2}/\text{La}_4$  y  $\text{Nd}_2/\text{GDC-R2}/\text{Nd}_2$ , se llevarán a cabo en el sustrato electrolito GDC-R2 de acuerdo a sus propiedades iónicas y coeficiente de expansión, en el cual se eligió la técnica de dip-coating para su revestimiento. En la figura 3.50 se ilustra la configuración de las celdas simétricas.



**Figura 3.50.** Representación de la celda simétrica por medio de revestimiento de tinta por la técnica de dip-coating.

Para la preparación de la tinta catódica con la que se revestirán los sustratos se verá en el siguiente apartado (3.1.3.1), en el cual se apoyó de los trabajos ya reportados por S. Castillo y R.F. Cienfuegos [47], solamente se cambió el dispersante por el Zetasperse 2300. La buena adherencia de los revestimientos, permitirá la buena interconexión de las partículas de los cátodos porosos, asimismo la adhesión en el electrolito para obtener buenas propiedades de transporte con el electrolito.

### 3.2.1 Elaboración y caracterización de la suspensión

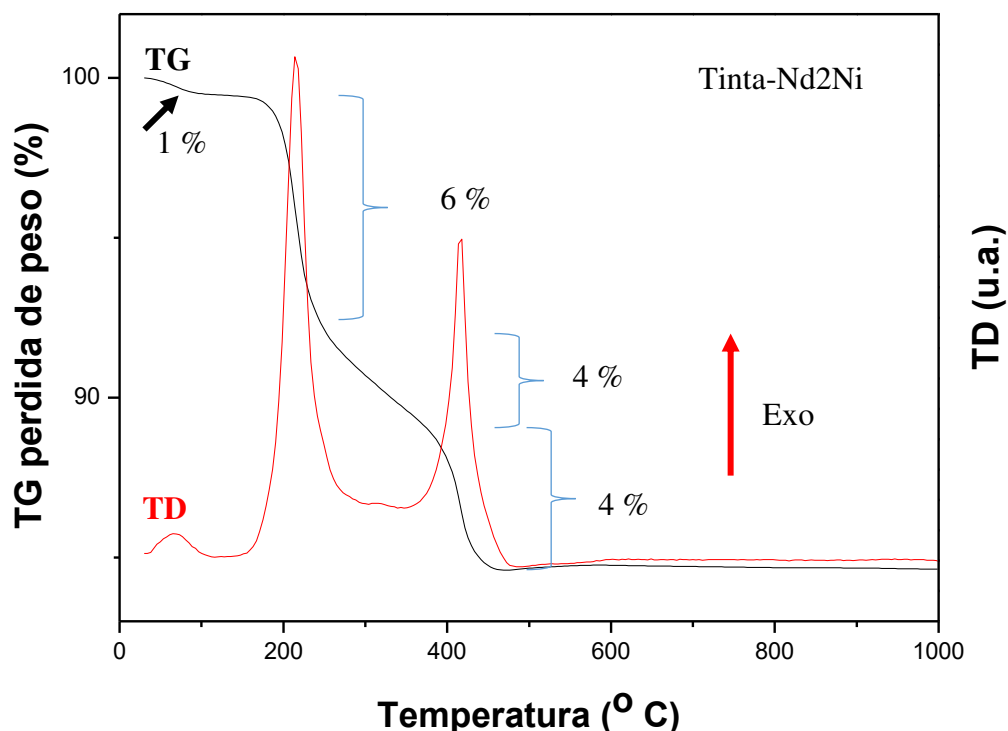
La preparación de la tinta catódica para los tres cátodos fue realizada por elementos como solvente, dispersante, aglutinante, plastificante y material activo, en la tabla 16 se resumen las cantidades para cada uno.

**Tabla 16.** Tinta catódica para revestimiento de sustrato GDC-R2 (% en masa).

Suspensión	Aditivos	Cantidad
Material activo	<b>La2-La4-Nd2Ni</b>	5 g
Solvente	MEK/ETOH	5 g
Dispersante	Zetasperse 2300	0.1 g
Aglutinante	Polivinil-Butiral (PVB)	0.6 g
Plastificante	Dioctyl Phthalate	0.1 g

Para la elaboración de las celdas simétricas, como se estipuló anteriormente por sus mejores resultados de conductividad iónica y coeficiente de expansión térmica para el electrolito GDC-R2 fue elegido como mejor, así se utilizó para la fabricación de las celdas simétricas con los tres diferentes cátodos (La2Ni, La4Ni y Nd2Ni). El electrolito fue compactado con un rango de diámetro de 8.28 a 8.30 mm y espesor de 1.30 mm. Los cátodos se depositaron con los parámetros anteriormente descritos (3.1.3.1) como tinta para el revestimiento. Para conocer el perfil de tratamiento térmico se llevó a cabo un análisis termogravimétrico y termodiferencial (TG/TD) y ver la pérdida de los compuestos orgánicos que se compone la tinta catódica como se muestra en la figura 3.51. En la cual se presentan eventos sucesivos de reacciones exotérmicas, asimismo una pérdida total del 15 % de materiales orgánicos, alrededor de los 500 °C, teniendo 85 % de material activo como tinta para el revestimiento de las pastillas.





**Figura 3.51.** Pérdida de masa de la tinta catódica del cátodo Nd<sub>2</sub>Ni en atmosfera aire.

### 3.2.2 Optimización microestructural del revestimiento por sumergir-retirar (dip-coating)

Para la elaboración de las semi-celdas (cátodo/electrolito), de acuerdo a los mejores resultados obtenidos, como se estipulo con anterioridad, se utilizó la técnica de dip-coating.

En el cual, se realizaron varias pruebas de velocidades de retiro (como la más crítica) desde 10 mm/min hasta 50 mm/min, que por ser bajas y altas velocidades nos generó el efecto de gota, siendo esto perjudicial para las semi-celdas, debido a que se presentan revestimientos irregulares. Por otro lado la velocidad adecuada fue de 40 mm /min de retiro con el fin de evitar el efecto de gota en las pastillas de la tinta catódica, en la tabla 17 se resume las condiciones experimentales del revestimiento óptimo.

**Tabla 17.** Condiciones experimentales de las diferentes tintas para el revestimiento optimo por dip-coating.

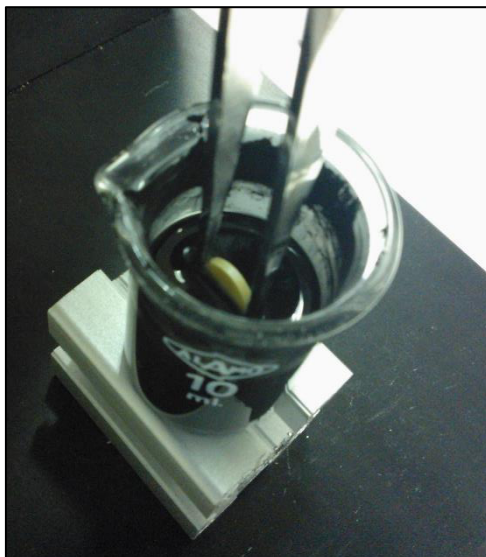
Posición inicial (mm)	Posición final (mm)	Revestimientos	Velocidad de inmersión (mm/min)	Velocidad de retiro (mm/min)	Tiempo de espera inmersión (seg)	Tiempo de espera retiro (seg)	Comentarios
115	140	1	30	10	25	30	Efecto de gota
115	140	1	30	20	25	30	Efecto de gota
115	140	1	30	30	25	30	Efecto de gota
<b>115</b>	<b>140</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>Optima</b>
115	140	1	30	50	25	30	Efecto de gota

Estas medidas se adaptaron al recipiente depositado de las tintas catódicas, el sustrato fue en si el electrolito en forma de pastilla adaptada al equipo como se muestra en la figura 3.52. Utilizando el electrolito GDC-R2 como mejor por sus condiciones de conductividad iónica y coeficiente de expansión térmica.



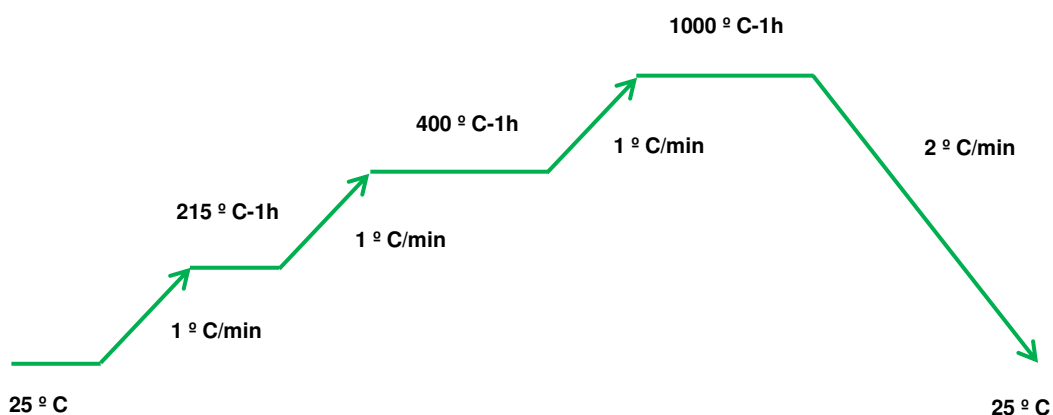
**Figura 3.52.** Equipo de Dip-coater (Nadetech Innovations S.L.).

A partir de optimización del equipo se elaboraron las semi-celdas y posterior a sus análisis de impedancia compleja. Por otro lado, la programación del equipo de dip-coating (versión del software 2.0.1.4) fue por medio de conexión USB a un portátil operado por Windows 7. En la figura 3.53 se ilustra el revestimiento de la pastilla de electrolito.



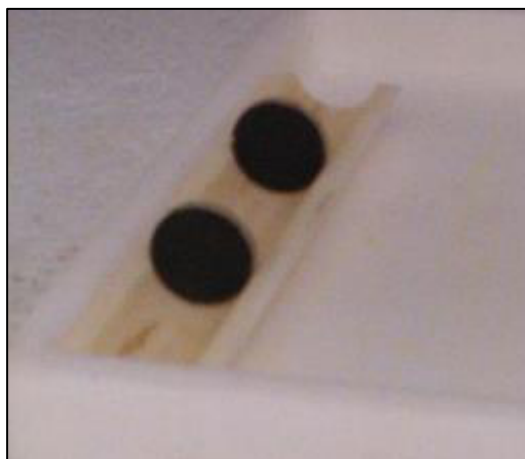
**Figura 3.53.** Revestimiento de pastilla densificada de electrolito GDC de las tintas catódicas.

La adhesión de los cátodos y electrolito se consiguió mediante el calcinado en aire a 1000 °C, esto manteniendo a las tres celdas, el tratamiento térmico en las que fueron sometidas se demuestra en la figura 3.54.



**Figura 3.54.** Tratamiento térmico para la consolidación de las tintas catódicas sobre el sustrato GDC-R2.

El sustrato electrolito fue sujeto por medio de una pinza de laboratorio (figura 3.53), en el cual se maquino para adaptarle ajustes para la sujeción del electrolito, al igual se posiciono a una distancia para evitar la acumulación de la tinta catódica entre las puntas de la pinza. En la figura 3.55 se muestra las pastillas revestidas para la formar las diferentes celdas simétricas.



**Figura 3.55.** Celdas simétricas revestidas de las tintas catódicas después del tratamiento térmico.

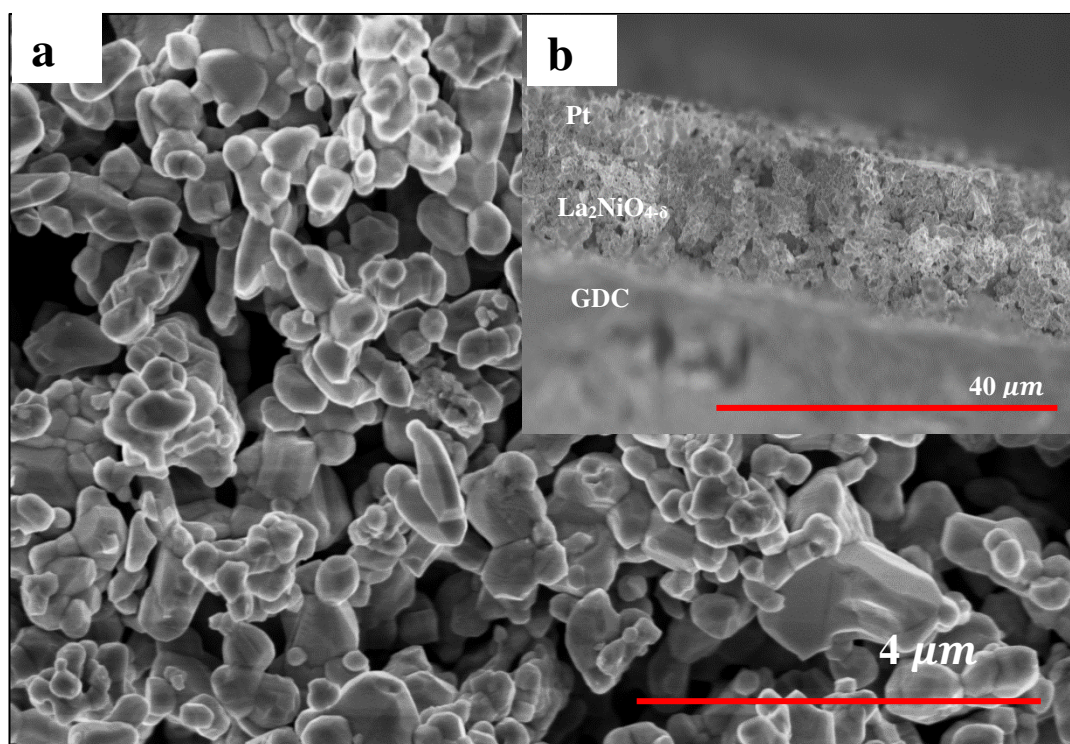
Después del tratamiento se realizó un pulido en los bordes con una lija número 1000 de SiC. Este tratamiento se llevó a cabo para las dos caras de la pastilla GDC-R2 para así dar la formación de las celdas simétricas Nd2-GDCR2-Nd2, La2-GDCR2-La2 y La4-GDCR2-La4.

Asimismo se pintaron por ambas caras con pintura de platino con un pincel, esto para asegurar el colector electrónico para las pruebas electroquímicas. Después se sometieron a un tratamiento térmico con una rampa de flujo de calor de 2 °C /min hasta 900 °C. El colector electrónico fue asegurado por medio del tratamiento térmico, en el cual por medio de dos puntas de platino manteniéndolos a presión, se realizaron los análisis de impedancia en un rango de frecuencia 1MHz a 0.02 Hz, con un tratamiento térmico de 500 a 900 ° C, con un incremento de 50 °C bajo atmosfera de oxidante.

### 3.2.3 Microestructura del sistema electrolito-cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ )

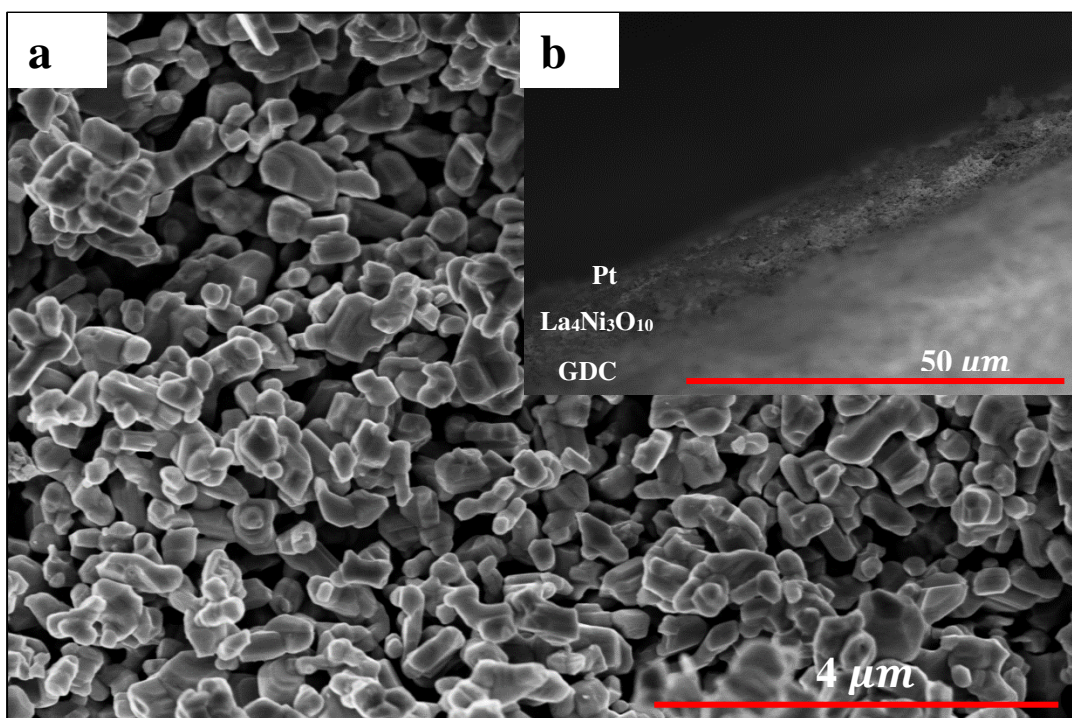
Para la obtención de bajas resistencia de polarización ( $R_p$ ), un factor importante es el tamaño de partícula de los polvos de los cátodos y una buena adhesión en la interface cátodo-electrolito, debido a que un tamaño de partícula grande tiene como consecuencia a dar resultados altos de  $R_p$ .

Después de haber tenido los revestimientos de las celdas simétricas, se determinó el espesor del revestimiento de la tinta catódica, asimismo la del pintado por platino. Para la determinación de las medidas, las tres configuraciones se les hicieron un corte transversal para poder visualizar su espesor, al igual se visualizó la superficie (Figura 3.56, 3.57 y 3.58).

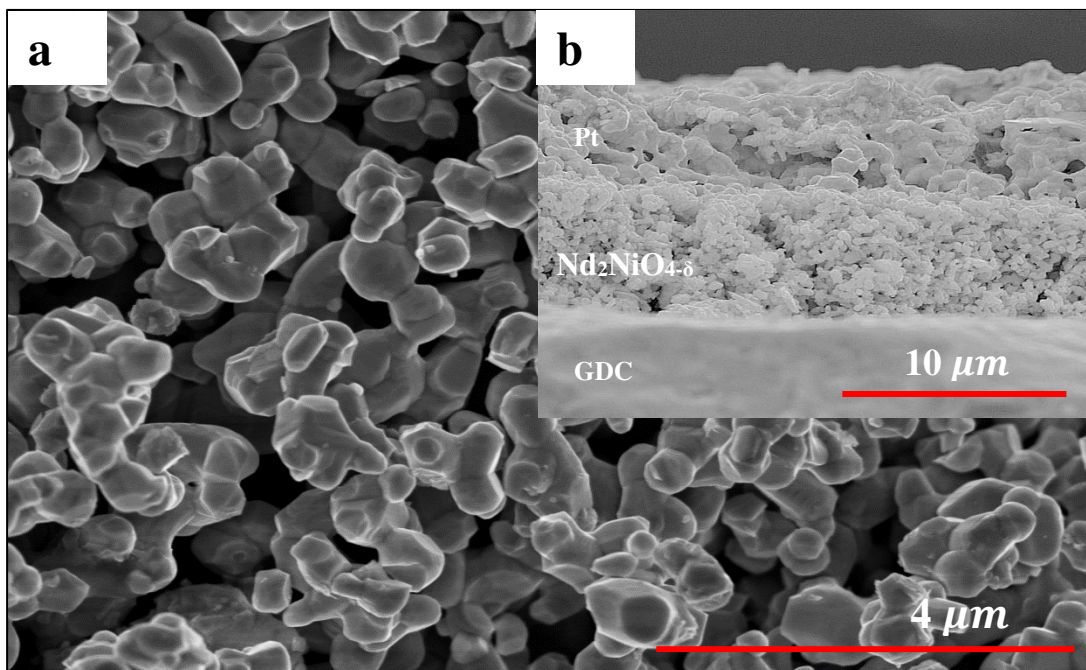


**Figura 3.56.** Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  y b) la vista de la sección transversal  $\text{La}_2/\text{GDC}/\text{Pt}$ .





**Figura 3.57.** Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y b) la vista de la sección transversal  $\text{La}_4/\text{GDC}/\text{Pt}$ .



**Figura 3.58.** Morfológica del revestimiento sobre el sustrato GDC, en la superficie a)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  y b) la vista de la sección transversal  $\text{Nd}_2/\text{GDC}/\text{Pt}$ .

El espesor se calculó para las celdas simétricas Pt/La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>/Pt, Pt/La<sub>4</sub>/GDCLa<sub>4</sub>/Pt y Pt/Nd<sub>2</sub>/GDC/Nd<sub>2</sub>/Pt, en el cual se resumen en la tabla 18, para en lo reportado para La<sub>2</sub>NiO<sub>4-δ</sub> [69] . Para los materiales La<sub>2</sub> y La<sub>4</sub> sus revestimientos fueron homogéneos y sin fisuras presentando una buena adhesión en la interface, sin embargo para el material Nd<sub>2</sub> presento poca adhesión en la interface, esto podría ser por el hecho de haber presentado reacciones químicas, de acuerdo a los análisis de compatibilidad química. Todas las muestras presentaron granos en forma cilíndricas.

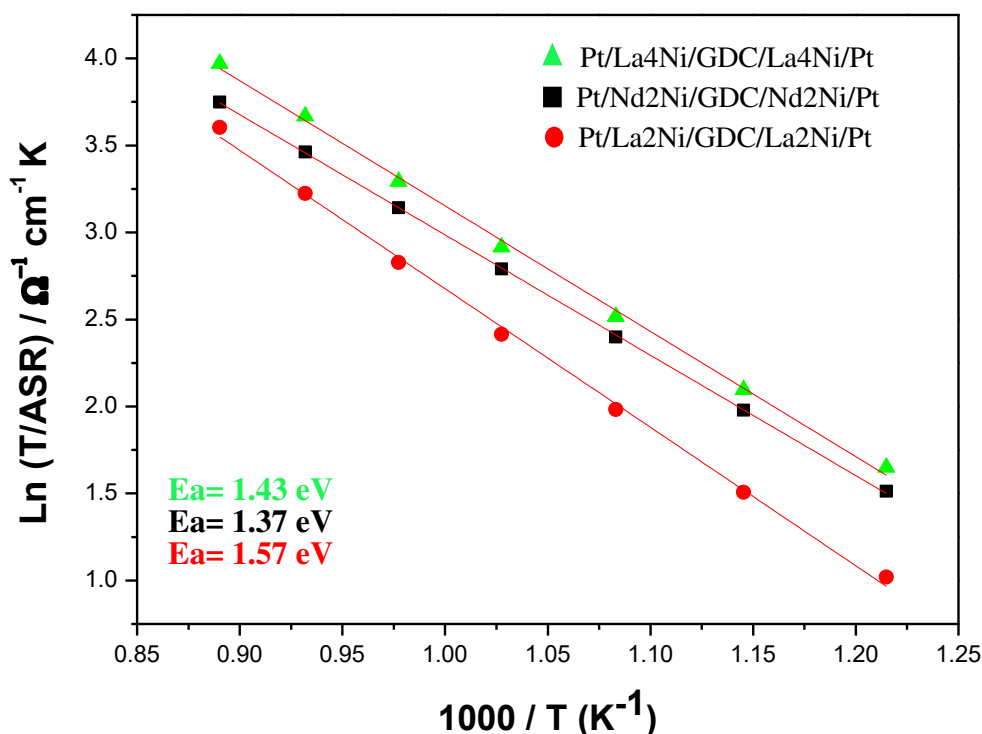
**Tabla 18.** Espesores de revestimiento de cátodo y platino para las diferentes celdas simétricas.

Celda simétrica	Espesor cátodo (μm)	Espesor platino (μm)	Capas
Pt/La <sub>2</sub> Ni/GDC/La <sub>2</sub> Ni/Pt	9.75	~7	1
Pt/La <sub>4</sub> Ni/GDC/La <sub>4</sub> Ni/Pt	8.6	~6	1
Pt/Nd <sub>2</sub> Ni/GDC/Nd <sub>2</sub> Ni/Pt	12.71	~9	1

Cabe mencionar que las celdas simétricas Pt/La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>/Pt, Pt/La<sub>4</sub>/GDCLa<sub>4</sub>/Pt, fueron difíciles de enfocar, debido que en el trayecto de embarcación pudieron sufrir daños, ya que no se alcanzaron a visualizar durante la estancia.

### 3.3 Sistema Electrolito - cátodo ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ )

Teniendo como la elaboración de las tres celdas se tiene sobre su mecanismo de reducción del oxígeno en los compuestos, se lleva a cabo la caracterización electroquímica sobre las celdas simétricas. Estas se realizaron en un rango de 550 a 850 °C de acuerdo al rango de operación.

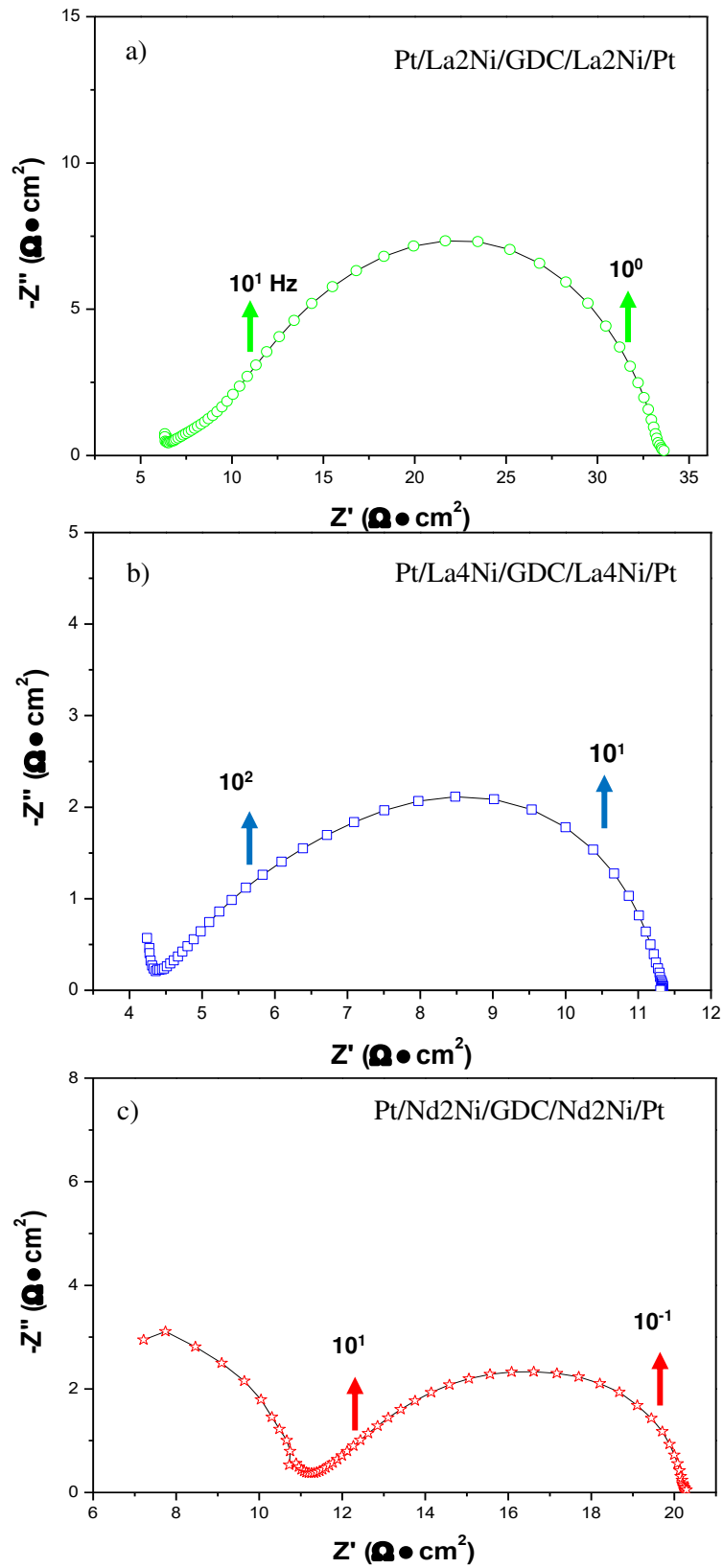


**Figura 3.59.** Valores de energía de activación de las tres celdas simétricas (Pt/GDC-La<sub>2</sub>-La<sub>4</sub>-Nd<sub>2</sub>).

Valores obtenidos en un rango de 550 a 850 °C, los valores de energía de activación para las celdas La<sub>4</sub>Ni=1.43 eV, Nd<sub>2</sub>Ni= 1.37 eV y La<sub>2</sub>Ni=1.57 eV (figura 3.59).

Asimismo se estudió las propiedades electroquímicas de las celdas simétricas por medio de espectroscopia de impedancia llevados en atmósfera de aire en función de la temperatura, los diagramas Nyquist obtenidos a 600 °C, como ejemplo, con objeto de obtener información de resistencia de área superficial (por sus siglas en inglés Area Specific Resistance –ASR-) se representan en la figura 3.60.





**Figura 3.60.** Diagramas Nyquist para las diferentes celdas simétricas a) Pt/La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>/Pt, b) Pt/La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub>/Pt y c) Pt/Nd<sub>2</sub>/GDC/Nd<sub>2</sub>/Pt a 600 °C.

Se puede observar que para las tres celdas la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura, en el cual para la celda simétrica Nd2/GDC/Nd2 presenta los mejores resultados de ASR, seguido por la celda La4/GDC/La4 y después por La2/GDC/La2 a una temperatura de 600 °C, asimismo conforme aumenta la temperatura, puede ser que los electrones tienen mayor movilidad, con lo cual este evento es térmicamente activado, asimismo existe una buena interconexión entre los granos. Los valores de ASR de las tres celdas simétricas disminuyen, en donde la celda La2Ni/GDC/La2Ni presenta los valores de ASR de 3.74  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , estos valores siguen disminuyendo a presentar valores de 0.23, 0.37 y 0.64  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , para las celdas La4/GDC/La4, Nd2/GDC/Nd2 y La2/GDC/La2, respectivamente, los valores se resumen en la tabla 19.

**Tabla 19.** Resultados de resistencia de área superficial para las tres celdas simétricas en temperaturas de 600, 700 y 800 °C

	ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		
	600 °C	700 °C	800 °C
Celda simétrica			
Nd2/GDC/Nd2	9.2	1.58	0.37
La2/GDC/La2	27.14	3.74	0.64
La4/GDC/La4	6.99	1.18	0.23

Por lo tanto a una alta frecuencia converge en un valor en el eje de las abscisas que se le atribuye a la resistencia del electrolito, por lo que para la interface de las celdas simétricas se considera tres arcos que corresponden a tres procesos en serie con diferentes frecuencias de relajación y estos se

solapan entre si dificultando los procesos que se generan con lo cual no es tan sencillo.

En el caso de las tres celdas simétricas estudiadas y de acuerdo a los diagramas de cada una se observan dos arcos en temperaturas de 600 °C estas frecuencias se solapan. Por otra parte, los diagramas de Nyquist de las tres celdas simétricas se ajustaron en dos circuitos equivalentes ( $R_1-C_1$ ), ( $R_2-C_2$ ) en serie, para poder determinar la frecuencias de relajación en mediana y baja, que surgen en las diferentes celdas simétricas. Las frecuencias de relajación se muestran en la figura 3.60, donde para la celdas simétricas La<sub>2</sub>Ni/GDC/La<sub>2</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni/GDC/Nd<sub>2</sub>Ni convergen en frecuencias similares donde a mediana frecuencia caen  $2.43 \times 10^1$  y  $1.36 \times 10^1$  Hz y a baja frecuencia  $3.53 \times 10^0$  y  $9.15 \times 10^{-1}$  Hz, respectivamente. Estos valores de frecuencia de relajación son similares a lo reportado B. Phillippeau et al [41], para mediana y baja frecuencia para la interface Nd/GDC, de igual manera en lo reportado por Montenegro Hernández et al [70]. Los valores de capacitancia de las celdas La<sub>2</sub>Ni/GDC/La<sub>2</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni/GDC/Nd<sub>2</sub>Ni a mediana frecuencia  $6.51 \times 10^{-4}$  y  $1.03 \times 10^{-3}$  y en baja  $2.38 \times 10^{-3}$  y  $1.24 \times 10^{-2}$  F cm<sup>-2</sup>. Asimismo para la celda simétrica La<sub>4</sub>Ni/GDC/La<sub>4</sub>Ni la frecuencia de relajación en mediana es  $4.25 \times 10^2$  y en baja en  $6 \times 10^1$  Hz valores similares en lo reportado S.J. Skinner et al [43]. Para la celda La<sub>4</sub>Ni/GDC/La<sub>4</sub>Ni, la capacitancia cae en mediana frecuencia  $8.01 \times 10^{-5}$  y en baja frecuencia  $4.20 \times 10^{-4}$  F cm<sup>-2</sup>. Estos procesos pueden asociarse a la reducción del oxígeno, difusión y adsorción en la superficie del cátodo o incluso en la interface cátodo/electrolito, que de acuerdo al diagrama ADL, se presentan en medianas y bajas frecuencias. Para determinar más precisamente los eventos de la reacción de reducción del oxígeno (ROO), por ejemplo la difusión de los átomos de oxígeno junto con la transferencia de carga en la superficie o interior del cátodo, muchos autores lo determinan en función de la presión parcial del oxígeno, con lo cual es de gran ayuda para proponer que fenómenos suceden.

## Capítulo IV

### Conclusión general

Durante el desarrollo de la investigación, se propuso sintetizar los materiales electrolitos y cátodos por vía sol-gel para la obtención de ellos.

Con el cual por medio de los análisis térmicos TG/TD se puso en evidencia la descomposición de los materiales orgánicos involucrados que en el caso de los materiales electrolitos GDC-R1, R2 y R3 se logró conocer la temperatura de síntesis, asimismo por medio de Espectroscopia de FT-IR se comprobó la eliminación de los orgánicos conforme se aumentaba la temperatura de síntesis. Para los materiales cátodos se observó la eliminación de los compuestos orgánicos presentes en los materiales. Se realizó el análisis térmico para los cátodos bajo atmosfera reductora y presentan una sobre-estequiometría en 1000 °C.

Por medio de difracción de rayos X, se puso en evidencia la obtención de la formación de la fase cúbica tipo fluorita para el caso del electrolito para R1, R2 y R3 completamente cristalino a 800 °C de acuerdo con los difractogramas. Por otra parte se presentó cierta cristalinidad de la fase desde una temperatura de 400 °C. Asimismo la obtención de las fases para los materiales catodos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.23}$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.21}$  presentaron fases tipo Ruddlesden-Popper el cual presenta red ortorrómbica de grupo espacial Fmmm. Asimismo se determinó el parámetro de red como las posiciones atómicas del material de cátodo en las fases por medio de un refinamiento Rietveld empleando como referencia las bases de datos de Centro Internacional de Base de Datos de Difracción (International Center Diffraction Data –ICDD-) con la finalidad de determinar las diferencias en el método de síntesis obtenido con respecto a los empleados como referencia.

La morfología de los polvos electrolitos fue similar para GDC-R1 y GDC-R2, para el material GDC-R3 presento mayor tamaño de grano, en el cual para los tres presentaron formas cúbicas y una distribución de grano, zonas aglomeradas se presentaron, a esto se aumentó la distribución de partícula.

Asimismo por el tamaño de grano que se obtuvo se aseguró una buena densificación de todos los materiales. Los materiales cátodos se presentaron tamaños de granos en forma cilíndricas.

El coeficiente de expansión térmica que presentó el polvo GDC-R2 fue similar a los que se obtuvieron los polvos catódicos, este CET fue en todo el rango de temperatura de 150 a 1000 °C, con lo cual haciéndolo estable sin presentar inconvenientes en temperaturas intermedias y altas para las SOFC. Asimismo los materiales GDC-R1 y GDC-R3 sus CET fueron de igual manera similares a los cátodos, con lo cual son una opción para la configuración de las celdas simétricas.

No se presentaron reacciones químicas para las mezclas (cátodo-electrolito) La<sub>2</sub>Ni-GDCR2 y La<sub>4</sub>Ni-GDCR2 a 800 °C, sin embargo para una temperatura de 1000 °C, se presentaron fases secundarias. Por parte de la mezcla Nd<sub>2</sub>Ni-GDCR2 hubo fases secundarias a 1000 y 800 °C.

Una alta conductividad iónica  $1.20 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  se presentó para el material GDC-R2 a 600 °C, todos los materiales electrolitos fueron sinterizados a 1400 °C durante 2 horas, se estipularon los parámetros para la elaboración de las pastillas, en el cual se utilizó Pt como recolecto de electrones, asimismo por su coeficiente de expansión térmica fue elegido para la elaboración de las celdas simétricas.

La fase R-P del material La<sub>4</sub>Ni presento la mayor conductividad con un valor máximo de  $186 \text{ S cm}^{-1}$  a 200 °C y disminuyo hasta  $116 \text{ S cm}^{-1}$  a la temperatura de 900 °C.

Por medio de la técnica de dip-coating, en el cual se adaptó para la sujeción de las pastillas densas de electrolito para posibilitar la elaborar de las tres diferentes celdas simétricas La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>, La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub> y Nd<sub>2</sub>/GDC/Nd<sub>2</sub>, en el cual se estipulo la velocidad de retiro (como la más crítica) de 4 cm/min, que no genere efecto de gota y con un tratamiento térmico se presentó un revestimiento homogéneo.

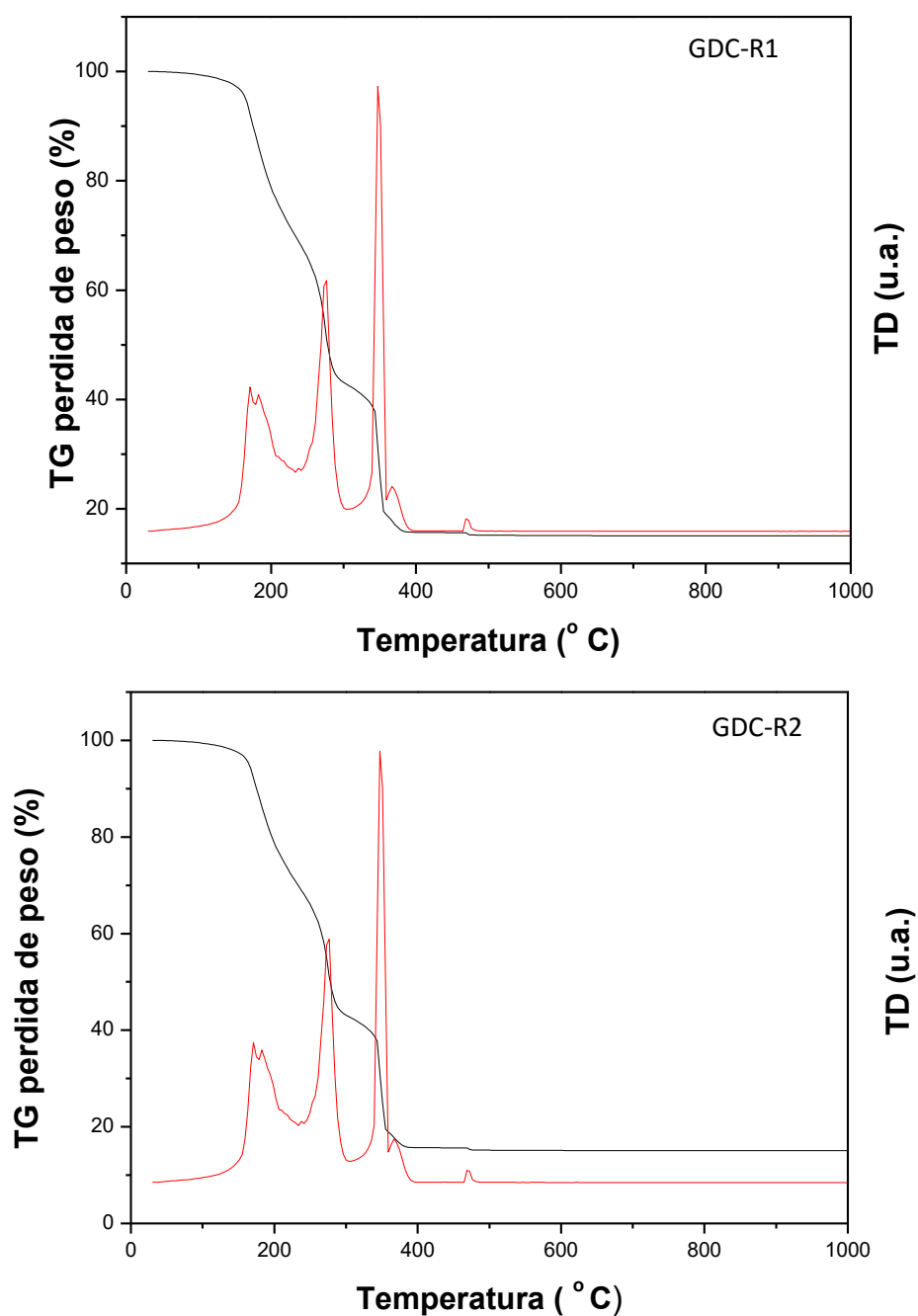
Las micrografías de MEB, se pudo observar las interfaces cátodo/electrolito y superficies de las celdas simétricas Pt/La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>/Pt, Pt/La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub>/Pt y Pt/Nd/GDC/Nd/Pt, asimismo se pudo apreciar la buena adherencia de las celdas simétricas, a partir de un colector de electrones como el platino que fue uniforme en toda el área, lo cual pueda ser un factor en las propiedades de ASR.

Los valores de ASR, la celda simétrica La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub> presenta los mejores resultados de ASR, seguido por la celda Nd<sub>2</sub>/GDC/Nd<sub>2</sub> después por La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub> a una temperatura de 600 °C con valores de 7.00, 9.20 y 27.14  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , asimismo conforme aumenta la temperatura a 700 °C, los valores de ASR disminuyen con lo cual la celda simétrica con mejor resultado es Pt/La<sub>4</sub>/GDC/La<sub>4</sub>/Pt, seguida por Pt/Nd/GDC/Nd/Pt y después Pt/La<sub>2</sub>/GDC/La<sub>2</sub>/Pt, con valores 1.18, 1.58 y 3.74  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , resultados muy similares en lo reportado para aplicación de celdas simétricas cátodo/electrolito. Por otra parte la celda simétrica Pt/Nd/GDC/Nd/Pt por su reactividad química presentada a 800 °C que se obtuvo no es conveniente como materiales para el funcionamiento de una SOFC.

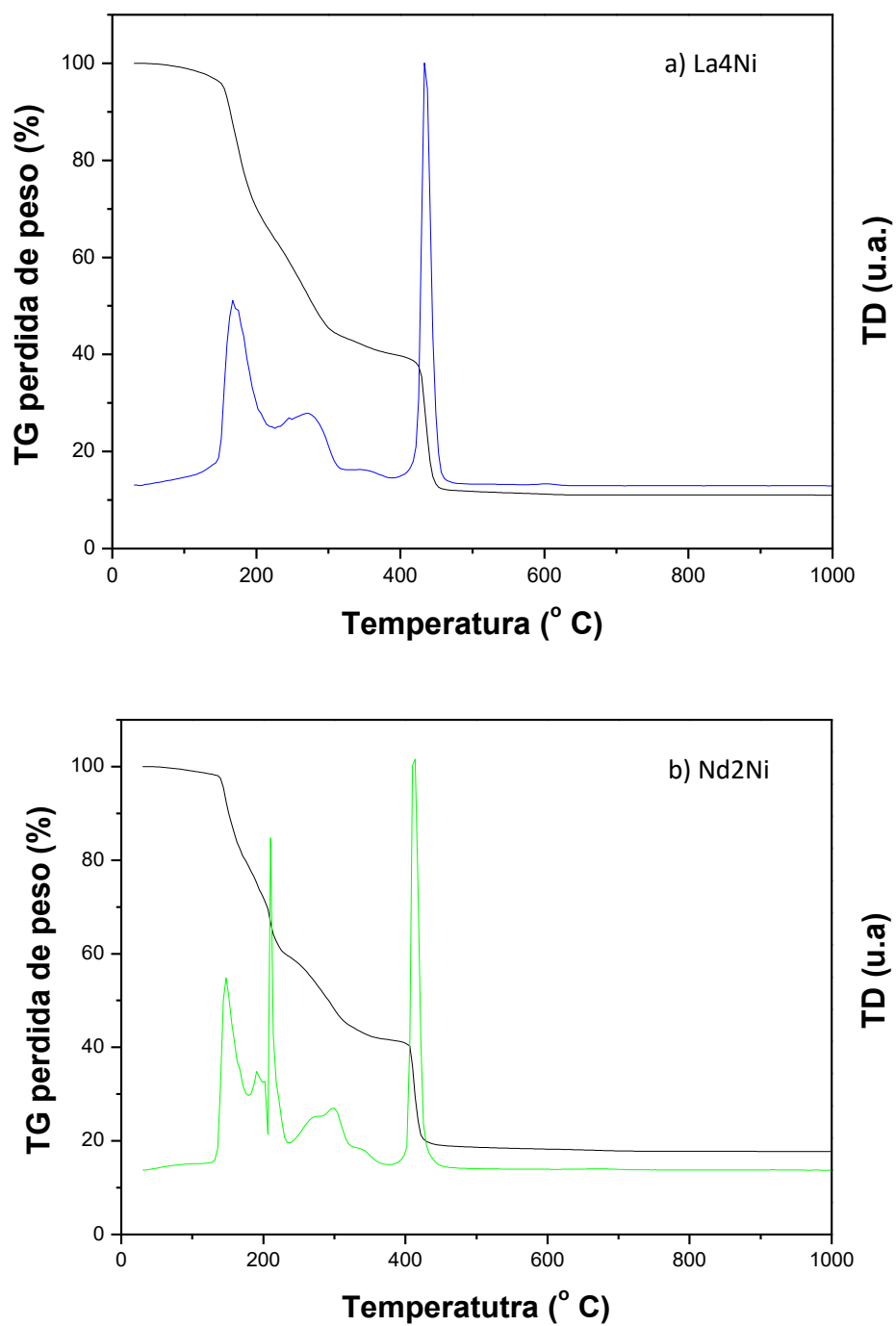
La propuesta de estos materiales para la formación de la interface cátodo/electrolito hacen prometedores para seguir trabajando en ellos, hasta incluso formular la investigación de materiales compósitos de cátodos (La<sub>2</sub>Ni, La<sub>4</sub>Ni y Nd<sub>2</sub>Ni) para mejorar sus propiedades electroquímicas, asimismo proponerlos para la investigación y elaboración de una celda completa cátodo/electrolito/ánodo que sean sujetos a proponer para el funcionamiento de una SOFC que opera en temperatura intermedia.

## Anexos

### Anexo A. Análisis Térmico

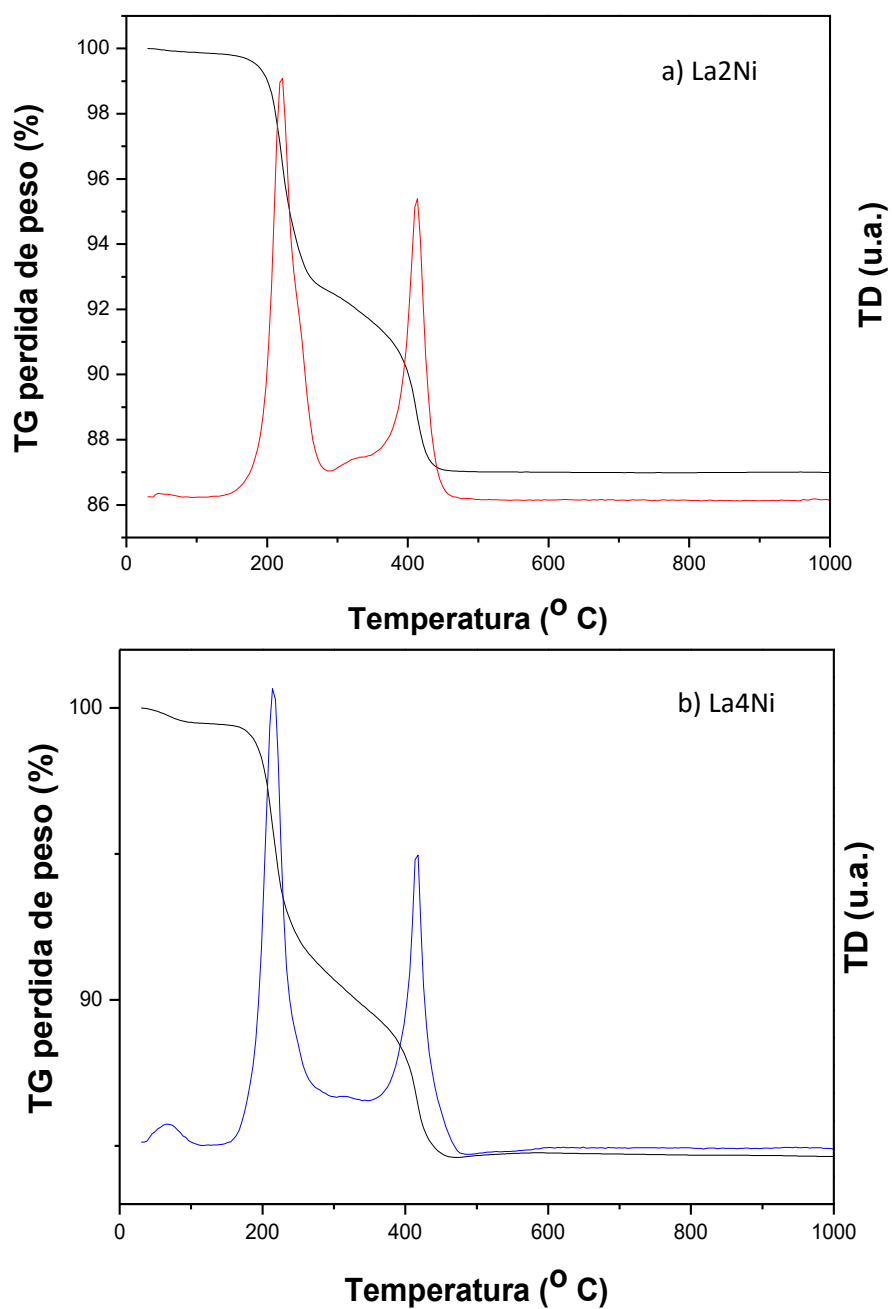


**Figura 5.61.** Análisis térmico TG/TD de los electrolitos GDC-R1 y GDC-R2



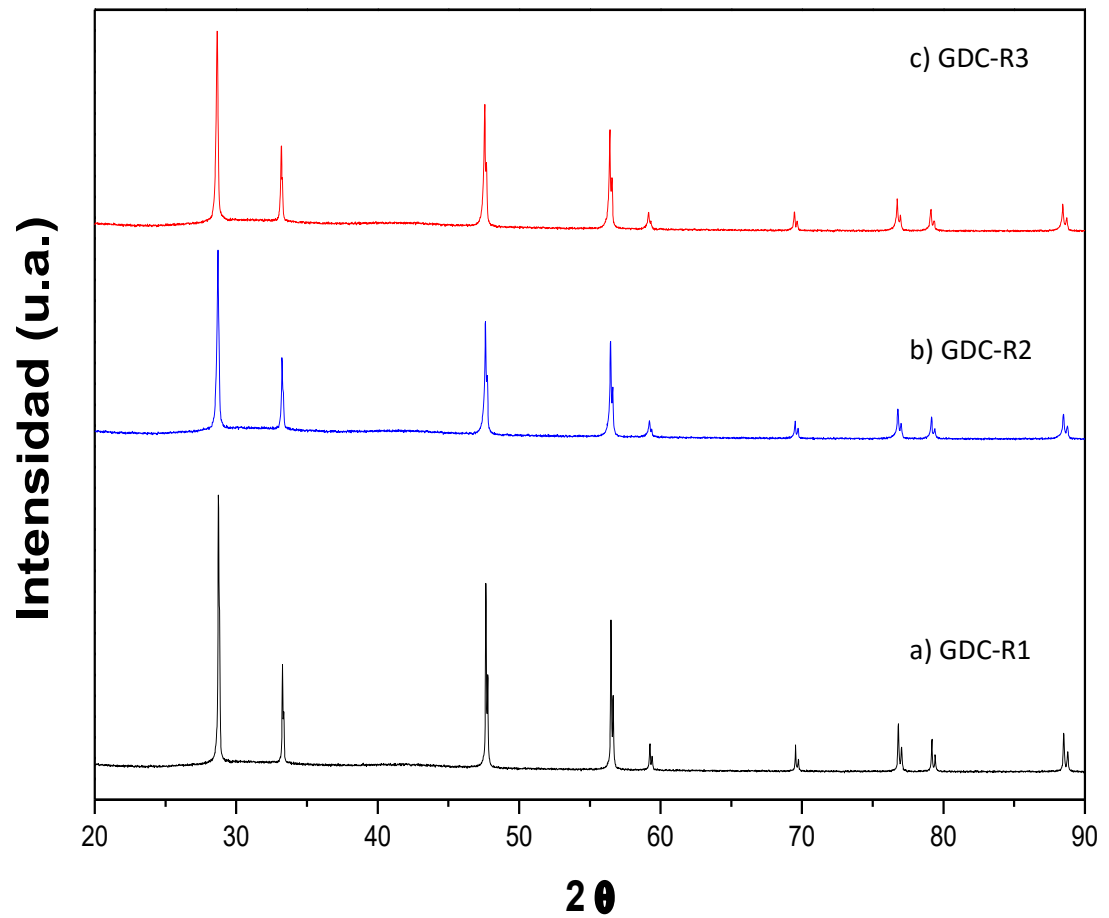
**Figura 5.62.** Análisis térmico TG/TD de los cátodos a)  $\text{La}_4\text{Ni}$  y b)  $\text{Nd}_2\text{Ni}$ .





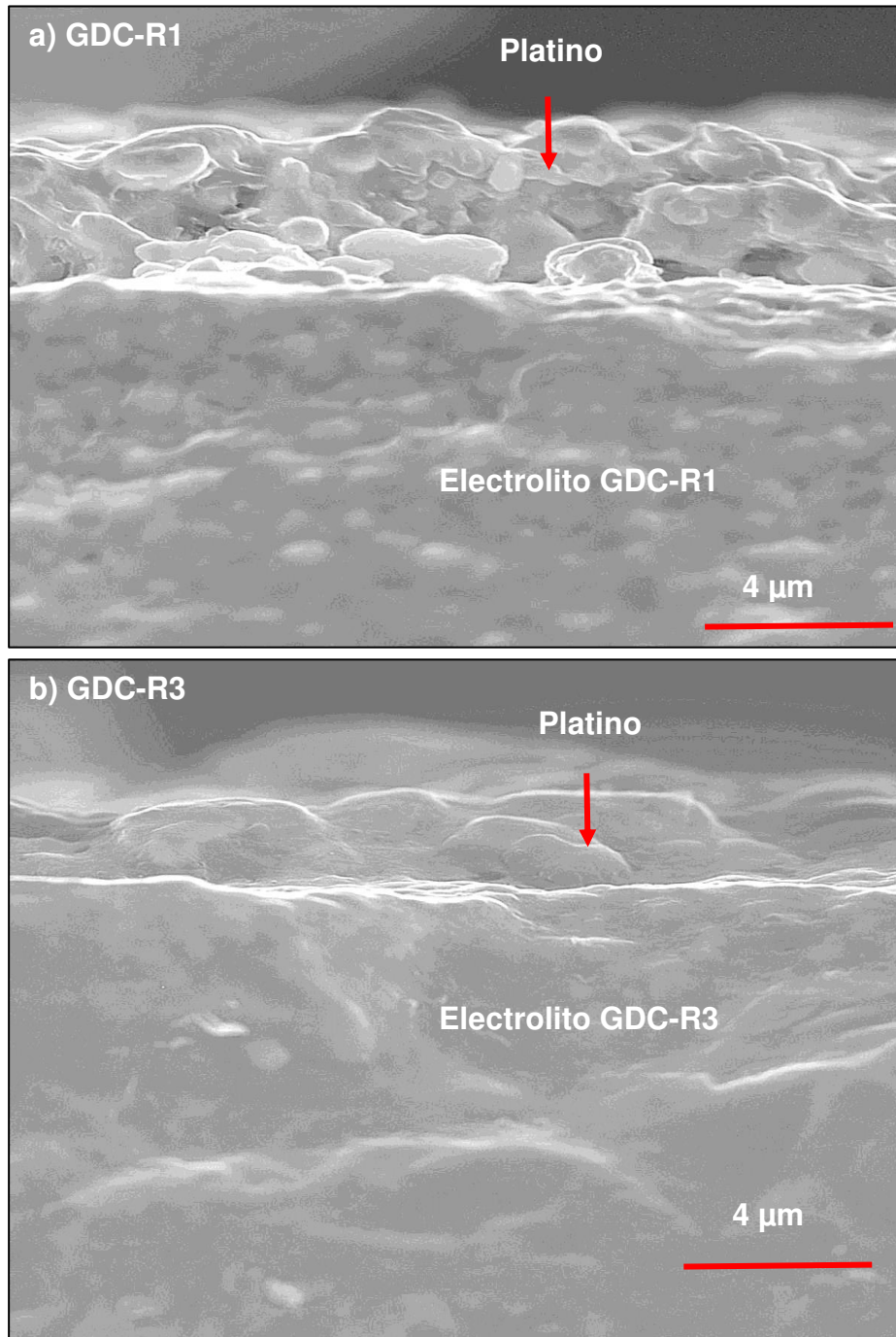
**Figura 5.63.** Análisis térmico TG/TD de las tintas de cátodos a) La<sub>2</sub>Ni y b) La<sub>4</sub>Ni.

## Anexo B. Difracción de rayos



**Figura 5.64.** Difractograma de las pastillas de electrolito, a) GDC-R1, b) GDC-R2 y c) GDC-R3 densificadas a 1400 °C.

**Anexo C. Microscopia electrónica de barrido MEB**



**Figura 5.65.** Micrografías MEB de electrolito a) GDC-R1 y b) GDC-R2 con revestimiento cátodo platino.

## Bibliografía

1. Leonardo Beltran, J.E., Juan Herrera, Oscar Ojeda, *Balance Nacional de Energia 2012* S.d. Energia, Editor. 2013: México. p. 148.
2. Wang, W., et al., *Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels*. Chem Rev, 2013. **113**(10): p. 8104-51.
3. Cárdenas Rodríguez, M., L. Dupont-Courtade, and W. Oueslati, *Air pollution and urban structure linkages: Evidence from European cities*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **53**: p. 1-9.
4. Energy, D.o. *Energy Source*. 2011; Available from: [www.eia.gov/beta/international/?src=home-f1](http://www.eia.gov/beta/international/?src=home-f1).
5. EIA *Energy Atlas*. 2011; Available from: [www.energyatlas.iea.org/?subject=1378539487](http://www.energyatlas.iea.org/?subject=1378539487).
6. Akella, A.K., R.P. Saini, and M.P. Sharma, *Social, economical and environmental impacts of renewable energy systems*. Renewable Energy, 2009. **34**(2): p. 390-396.
7. Varun, R. Prakash, and I.K. Bhat, *Energy, economics and environmental impacts of renewable energy systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2716-2721.
8. Becherif, M., et al., *Hydrogen Energy Storage: New Techno-Economic Emergence Solution Analysis*. Energy Procedia, 2015. **74**: p. 371-380.
9. Salvi, B.L. and K.A. Subramanian, *Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **51**: p. 1132-1155.
10. Dodds, P.E., et al., *Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(5): p. 2065-2083.
11. Orhan, M.F. and B.S. Babu, *Investigation of an integrated hydrogen production system based on nuclear and renewable energy sources: Comparative evaluation of hydrogen production options with a regenerative fuel cell system*. Energy, 2015. **88**: p. 801-820.
12. Meldola, R., *Christian Friedrich Schönbein, 1799–1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts*. Nature, 1900. **62**(1596): p. 97.
13. Grove, W., *LVI. On a new voltaic combination*. 1838.
14. Grove, W.R., *XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum*. The London and Edinburgh philosophical magazine and journal of science, 1839. **14**(86): p. 127-130.
15. Juan Peña-Martinez, D.P.-C., Juan Carlos Ruiz, *PilasDeCombustible*. An.Quim., 2006 Real Sociedad Española de Química. **102**(3): p. 22-30.
16. *Type of fuel cells*. Available from: [www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells](http://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells).
17. Lucia, U., *Overview on fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **30**: p. 164-169.
18. Jodra, L.G., *El Hidrogeno,combustible del futuro*. Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fis.Nat. (Esp), 2005. **99**, No 1: p. 49-67.
19. Yilmaz, A.E. and M.M. Ispirli, *An Investigation on the Parameters that Affect the Performance of Hydrogen Fuel Cell*. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2015. **195**: p. 2363-2369.
20. Hernandez, V.G., *Preparacion y caracterizacion de materiales ceramicos para su uso como componentes: electrolito, anodo y catodo, en pilas de combustible de oxido solido de temperatura intermedia. Estudio de sus compatibilidades*, in Instituto de ceramica y vidrio consejo superior de investigaciones cientificas. 2006, Universidad Autonoma de Madrid: Madrid.

21. Pelaes, R.F.C., *Niquelatos de lantano, Aplicacion como catodo de celdas de combustibles SOFC*. 2008, Universidad de Toulouse III-Paul Sabatier.
22. Escudero, M.J., et al., *A kinetic study of oxygen reduction reaction on La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> cathodes by means of impedance spectroscopy*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **611**(1-2): p. 107-116.
23. Garín, A.A., *Materiales con estructura tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia*. 2006, Universidad Autonoma de Madrid.
24. Sandoval, M.V., et al., *Barium-modified NiO–YSZ/NiO–GDC cermet as new anode material for solid oxide fuel cells (SOFC)*. Solid State Ionics, 2014. **261**: p. 36-44.
25. Shaikh, S.P.S., A. Muchtar, and M.R. Somalu, *A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **51**: p. 1-8.
26. Lesley E. Smart, E.A.M., *solid state chemistry, An Introduction*. Third Edition ed. 2005.
27. Patel, B., et al., *A review on hydrothermal pre-treatment technologies and environmental profiles of algal biomass processing*. Bioresour Technol, 2016. **199**: p. 288-99.
28. Jin, X., et al., *Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by a combustion method*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **146**: p. 16-24.
29. Aydin, F., I. Demir, and M.D. Mat, *Effect of grinding time of synthesized gadolinium doped ceria (GDC10) powders on the performance of solid oxide fuel cell*. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2014. **17**(1): p. 25-29.
30. Fuentes, R. and R. Baker, *Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(13): p. 3480-3484.
31. Maria Teresa Ramirez Palma, R.H.A., Guillermo Espinosa Acosta, Genoveva Hernandez Padron, *Estado del arte del proceso sol-gel en Mexico*. Ciencia ergo sum, 2010. **17-2**: p. 183-188.
32. John C. Kotz, P.M.T., *Química y reactividad química* 6 ed. 2005. 1292.
33. Anjaneya, K.C., et al., *Preparation and characterization of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x=0.1–0.3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **578**: p. 53-59.
34. Arabacı, A. and M.F. Öksüzömer, *Preparation and characterization of 10mol% Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications*. Ceramics International, 2012. **38**(8): p. 6509-6515.
35. Arabaci, A., *Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria*. Ceramics International, 2015. **41**(4): p. 5836-5842.
36. Escudero, M.J., A. Fuerte, and L. Daza, *La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> potential cathode material on La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.85</sub> electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(17): p. 7245-7250.
37. Coll, D.P. *Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustibles: propiedades de transporte ionico y electronico*.
38. Wang, B., R.J. Lewis, and A.N. Cormack, *Atomistic simulation of B-type–fluorite structural relationship and B-type large defect clusters in gadolinia-doped ceria*. Solid State Ionics, 2011. **182**(1): p. 8-12.
39. Guo, T., et al., *Influences of Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2014. **262**: p. 239-244.
40. Steele, B.C.h., *Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolyte for IT-SOFC operation at 500 °C*. Solid State Ionics, 2000. **129**: p. 95-110.

41. Philippeau, B., et al., *Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr and Nd}$ ) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{2.5}$  electrolytes*. Solid State Ionics, 2013. **249-250**: p. 17-25.
42. Montenegro-Hernández, A., et al., *Thermal stability of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln: La, Pr, Nd}$ ) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(24): p. 15704-15714.
43. Woolley, R.J. and S.J. Skinner, *Novel  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$  composites for solid oxide fuel cell cathodes*. Journal of Power Sources, 2013. **243**: p. 790-795.
44. Amow, G., I. Davidson, and S. Skinner, *A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications*. Solid State Ionics, 2006. **177**(13-14): p. 1205-1210.
45. Chen, T., et al., *Impregnated  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - scandia stabilized zirconia composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2014. **269**: p. 812-817.
46. David Leal, L.G., Delfin Morota, John Mantilla, *Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión*, in *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* 2011. p. 143-148.
47. Castillo, S., et al., *Influence of the processing parameters of slurries for the deposit of nickelate thick films*. Materials Research Bulletin, 2007. **42**(12): p. 2125-2131.
48. Matsumura, T. and Y. Sato, *A Theoretical Study on Van Der Pauw Measurement Values of Inhomogeneous Compound Semiconductor Thin Films*. Journal of Modern Physics, 2010. **01**(05): p. 340-347.
49. Gutierrez, J.L.V., *Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. 2007, Universidad Politécnica de Valencia: Valencia
50. Baumann, F., et al., *Impedance spectroscopic study on well-defined  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  model electrodes*. Solid State Ionics, 2006. **177**(11-12): p. 1071-1081.
51. S.B.Adler, *Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes*. Solid State Ionics, 2000. **135**: p. 603-612.
52. Adler, S.B., *Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes*. Solid State Ionics, 1998. **111**: p. 125-134.
53. Wendlandt, W.W., *Thermal Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. Canada ed. Vol. 19. 1964,1974,1986.
54. Stuart, B., *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*.
55. SKOOG, H., NIEMAN, *Principios de análisis instrumental*. Quinta Edición ed. 2001.
56. Garas, M.L.R., *Introducción al método Rietveld*. Septiembre, 2007: Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación de Energía.
57. J., R.-C., *FullProf* 2001.
58. Fuentes, L., *Introducción al Método Rietveld*. 2004: Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C. (CIEMAT)
59. Juan Rodríguez Carvajal, M.L.M., *SYSTEMATIC ERRORS AND STRUCTURAL COMPLEXITY IN THE RIETVELD METHOD* MAY, 2001.
60. Aroyo, M.I., *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group Symmetry*. 1987.
61. Roduit, N.J., *Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images*. 2006.



62. Corbel, G., S. Mestiri, and P. Lacorre, *Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> fast oxide-ion conductor*. Solid State Sciences, 2005. **7**(10): p. 1216-1224.
63. Fontaine, M.-L., et al., *Elaboration and characterization of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> powders and thin films via a modified sol–gel process*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(4-5): p. 1471-1479.
64. Fontaine, M.L., et al., *Synthesis of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> oxides by sol–gel process: Structural and microstructural evolution from amorphous to nanocrystallized powders*. Materials Research Bulletin, 2006. **41**(9): p. 1747-1753.
65. Zinkevich, M. and F. Aldinger, *Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **375**(1-2): p. 147-161.
66. Tadashi Arai, A.K., Makoto Ogawa, Yutaka Sawada, *Thermal decomposition of cerium (III) Acetate Hydrate by a Three-dimensional Thermal Analysis*. 2001. **17**: p. 875-880.
67. Zaghrioui, M., et al., *Anomalies in magnetic susceptibility of nonstoichiometric Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (δ=0.049, 0.065, 0.077, 0.234)*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3351-3358.
68. Boehm, E., et al., *Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric LnNiO oxides*. Solid State Ionics, 2005. **176**(37-38): p. 2717-2725.
69. Zhao, K., et al., *Electrochemical evaluation of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(13): p. 7120-7130.
70. Montenegro-Hernández, A., L. Moggi, and A. Caneiro, *Microstructure and reactivity effects on the performance of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> oxygen electrode on Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(23): p. 18290-18301.